

Université de Montréal

**Étude de la phase pseudogap de supraconducteurs Haut- $T_c$  Nd-LSCO par analyse  
optique de l'anisotropie de la génération de seconde harmonique**

par  
Simon Daneau

Département de physique  
Faculté des arts et des sciences

Mémoire présenté à la Faculté des études supérieures  
en vue de l'obtention du grade de Maître ès sciences (M.Sc.)  
en physique

Avril, 2018

© Simon Daneau, 2018.

Université de Montréal  
Faculté des études supérieures

Ce mémoire intitulé:

**Étude de la phase pseudogap de supraconducteurs Haut- $T_c$  Nd-LSCO par analyse  
optique de l'anisotropie de la génération de seconde harmonique**

présenté par:

Simon Daneau

a été évalué par un jury composé des personnes suivantes:

William Witczak-Krempa,	président-rapporteur
Andréa D. Bianchi,	directeur de recherche
Carlos Silva,	codirecteur
Richard Leonelli,	membre du jury

Mémoire accepté le: .....



## RÉSUMÉ

Il sera question dans ce mémoire de l'étude de l'anisotropie de la génération de seconde harmonique (GSH) sur des cuprates supraconducteurs Haut- $T_c$  de terres rares  $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  (Nd-LSCO). Les brisures de symétries d'inversion, temporelle et d'espace, de la phase pseudogap seront analysées afin de comprendre le mécanisme d'appariement des quasiparticules de l'état subséquent supraconducteur. Au dessus de la température de transition du pseudogap ( $T^*$ ), les patrons d'anisotropie de la génération de seconde harmonique montrent des contributions à la polarisation en vigueur provenant d'un moment quadrupolaire électrique volumique sur lequel est additionné un moment dipolaire électrique de surface et un moment dipolaire magnétique du volume cristallin, ces deux derniers étant isotropes. Nous n'avons pu toutefois attribuer la nature de l'anisotropie sous  $T^*$  à une contribution particulière. Cependant, il semble que cette dernière conserve une participation du moment quadrupolaire électrique par sa symétrie octuple montrant néanmoins une réduction de symétrie. Ainsi, la dépendance en température ne semble pas démontrer de variations attribuables à ces hypothèses de symétries d'inversion. D'autre part, une étude théorique complète de l'anisotropie de génération de seconde harmonique du GaAs est présentée et comparée à des mesures expérimentales. Le bon accord entre les deux garantit la qualité et l'efficacité du montage utilisé.

**Mots clés:** Génération de seconde harmonique, Pseudogap, Supraconducteur Haut- $T_c$ , Nd-LSCO.

## ABSTRACT

This paper discusses the study of the second harmonic generation (GSH) anisotropy on superconducting cuprates of rare-earth elements  $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  (Nd-LSCO). Broken inversion symmetries, temporal and space, of the pseudogap phase will be analyzed to understand the mechanism of pairing quasiparticles present in the subsequent superconducting state. Above the transition temperature of the pseudogap ( $T^*$ ), the patterns of anisotropy of the second harmonic generation show contributions to the effective polarization from a bulk electric quadrupole moment on which is added a surface electric dipole moment and a magnetic dipole moment of the bulk, the latter two being isotropic. However, we could not attribute the nature of the anisotropy under  $T^*$  to a particular contribution. Still, it seems that the latter retains an electric quadrupole moment participation by its eightfold symmetry, showing at the same time a symmetry reduction. Thus, the temperature dependence does not seem to show any variations linked to these inversion symmetry hypotheses. On the other hand, a complete theoretical study of the second harmonic generation anisotropy of GaAs is presented and compared with experimental measurements. The good agreement between the two guarantees the quality and the efficiency of the setup used here.

**Keywords :** Second harmonic generation, Pseudogap, High- $T_c$  superconductor, Nd-LSCO.

## TABLE DES MATIÈRES

<b>RÉSUMÉ</b> . . . . .	<b>iii</b>
<b>ABSTRACT</b> . . . . .	<b>iv</b>
<b>TABLE DES MATIÈRES</b> . . . . .	<b>v</b>
<b>LISTE DES TABLEAUX</b> . . . . .	<b>viii</b>
<b>LISTE DES FIGURES</b> . . . . .	<b>ix</b>
<b>LISTE DES ANNEXES</b> . . . . .	<b>xi</b>
<b>LISTE DES ABBRÉVIATIONS</b> . . . . .	<b>xii</b>
<b>LISTE DES SIGLES</b> . . . . .	<b>xiv</b>
<b>DÉDICACE</b> . . . . .	<b>xviii</b>
<b>REMERCIEMENTS</b> . . . . .	<b>xix</b>
<b>CHAPITRE 1 : INTRODUCTION</b> . . . . .	<b>1</b>
<b>CHAPITRE 2 : MISE EN CONTEXTE : LE DIAGRAMME DE PHASE DES CUPRATES</b> . . . . .	<b>4</b>
2.1 Diagramme de phase . . . . .	4
2.1.1 Isolant de Mott : non-dopé . . . . .	6
2.1.2 Liquide de Fermi : surdopage . . . . .	8
2.1.3 Supraconductivité : dopage optimal . . . . .	9
2.1.4 Pseudogap : sous-dopage . . . . .	10
2.2 Revue de littérature : anisotropie de la génération d'harmonique non li- néaire . . . . .	14
2.3 Résumé et objectifs . . . . .	16

<b>CHAPITRE 3 : CROISSANCE DES CRISTAUX, MONTAGE ET MÉTHODOLOGIE . . . . .</b>	<b>18</b>
3.1 Méthode de transport de solvant par zone de fusion . . . . .	18
3.2 Cristal de Nd-LSCO . . . . .	20
3.3 Caractérisation par rétrodiffusion de Laue . . . . .	25
3.4 Montage et méthodologie . . . . .	26
3.4.1 Dimensions et puissance du faisceau incident . . . . .	26
3.4.2 Polarisation incidente . . . . .	30
3.4.3 Élément optique diffractif . . . . .	30
3.4.4 Combinaison de miroirs dichroïques . . . . .	32
3.4.5 Géométrie expérimentale . . . . .	33
3.4.6 Extraction et polarisation de la génération de seconde harmonique	36
3.4.7 Analyse du signal . . . . .	36
<b>CHAPITRE 4 : OPTIQUE NON LINÉAIRE ET TRAITEMENT PHÉNOMÉNOLOGIQUE DE LA GÉNÉRATION DE SECONDE HARMONIQUE . . . . .</b>	<b>38</b>
4.1 Optique non linéaire . . . . .	38
4.1.1 Polarisation non linéaire . . . . .	39
4.1.2 Influence de la symétrie d'inversion sur la réponse de GSH . . .	41
4.2 Propriétés de la susceptibilité non linéaire . . . . .	43
4.2.1 Symétrie de permutation intrinsèque et milieu non dispersif . .	44
4.2.2 Symétrie de Kleinman et notation contractée . . . . .	45
4.3 Traitement phénoménologique de la génération de seconde harmonique	46
4.3.1 Modèle du système . . . . .	46
4.3.2 Contribution du volume cristallin et de la surface . . . . .	49
4.4 Notion d'accord de phase et de profondeur de pénétration . . . . .	52
<b>CHAPITRE 5 : ANISOTROPIE DE LA GÉNÉRATION DE SECONDE HARMONIQUE DU GaAs ET DU Nd-LSCO . . . . .</b>	<b>54</b>
5.1 Application au semiconducteur GaAs . . . . .	54

5.1.1	Comportement du volume cristallin : $\mathbf{P}_i^{v(2\omega)}(\mathbf{r})$ . . . . .	55
5.1.2	Comportement de la surface : $\mathbf{P}_i^{s(2\omega)}(\mathbf{r})$ . . . . .	58
5.1.3	Résumé : GaAs . . . . .	63
5.2	Résultats du GaAs . . . . .	64
5.2.1	Dépendance en puissance du signal de GSH . . . . .	65
5.2.2	Analyse des patrons d'anisotropie de la GSH . . . . .	66
5.3	Application au cuprate Haut-Tc Nd-LSCO . . . . .	69
5.3.1	Comportement de la surface : $\mathbf{P}_i^{s(2\omega)}(\mathbf{r})$ . . . . .	70
5.3.2	Comportement du volume cristallin . . . . .	72
5.3.3	Résumé : Nd-LSCO . . . . .	86
5.4	Résultats du Nd-LSCO . . . . .	87
5.4.1	Dépendance en puissance du signal de GSH . . . . .	87
5.4.2	Analyse des patrons d'anisotropie de la GSH . . . . .	88
5.4.3	Dépendance en température du signal de GSH . . . . .	90
<b>CHAPITRE 6 : CONCLUSION . . . . .</b>		<b>94</b>

## LISTE DES TABLEAUX

5.I	Anisotropie approximative de l'intensité de GSH selon les configurations de polarisations pour le GaAs. Les intensités $I_{cs}$ et $I_{cp}$ réfèrent aux paires d'une polarisation circulaire vers une polarisation linéaire $s$ ou $p$ . . . . .	64
5.II	Anisotropie approximative de l'intensité de GSH selon la configuration des polarisations pour le Nd-LSCO. En haut, les contributions au delà de la température de la phase pseudogap ( $T > T^*$ ) et en bas sous celle-ci ( $T < T^*$ ). Les intensités $I_{cs}$ et $I_{cp}$ réfèrent aux paires d'une polarisation circulaire vers une polarisation linéaire $s$ ou $p$ . La colonne nommée multipôles électriques est définie pour le quadrupôle électrique (en haut) et dipôle électrique (en bas). . .	85

## LISTE DES FIGURES

2.1	Plan de $\text{CuO}_2$ et disposition des réservoirs de charges . . . . .	5
2.2	Diagramme de phase du $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ et du $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{Cu}$ . . . . .	5
2.3	Bandes d'énergie de l'isolant de Mott dans les cuprates . . . . .	7
2.4	Spectroscopie de photoémission résolue en angle du LSCO . . . . .	8
2.5	Résistivité électrique ( $\rho$ ) et conductivité thermique ( $\kappa$ ) du LSCO surdopé . . . . .	9
2.6	Températures du pseudogap dans le Nd-LSCO et LSCO . . . . .	11
2.7	Diagramme de phase des scénarios du pseudogap . . . . .	12
2.8	Patrons de courant des plans $\text{CuO}_2$ . . . . .	13
2.9	Schéma de l'anisotropie optique et réponse prédite du YBCO . . .	15
2.10	Brisure de symétrie d'inversion à la transition du pseudogap du YBCO . . . . .	16
2.11	Exemple de montage d'anisotropie rotationnelle de génération d'har- monique non linéaire . . . . .	17
3.1	Illustration de la méthode de transport de solvant par zone de fusion	19
3.2	Structure de la maille élémentaire du Nd-LSCO . . . . .	21
3.3	Diagramme de phase du LSCO et octaèdre de $\text{CuO}_6$ . . . . .	22
3.4	Diagrammes de phase du Nd-LSCO . . . . .	24
3.5	Patron de rétrodiffusion de Laue du Nd-LSCO ( $x = 0.17$ ) . . . . .	25
3.6	Schéma du montage de GSH . . . . .	27
3.7	Profil spatial gaussien du laser Astrella . . . . .	28
3.8	Réflectance de l'échantillonneur de faisceau . . . . .	29
3.9	Caractérisation de la polarisation circulaire . . . . .	31
3.10	Schématisation de l'élément optique diffractif . . . . .	31
3.11	Transmission des miroirs dichroïques en fonction de la polarisation	33
3.12	Démonstration de la combinaison d'une paire de miroirs dichroïques	34
3.13	Géométrie de l'expérience à l'échantillon . . . . .	35

3.14	Échantillon de Nd-LSCO ( $x = 0.17$ ) . . . . .	37
4.1	Géométrie de la génération de seconde harmonique . . . . .	40
4.2	Forme ondulatoire des réponses atomiques . . . . .	42
4.3	Géométrie expérimentale : définition des systèmes de coordonnées . . . . .	47
5.1	Structure cristalline de type «blende» du GaAs . . . . .	55
5.2	Patrons d'intensité de GSH du moment dipolaire électrique volumique du semiconducteur GaAs . . . . .	59
5.3	Patrons d'intensité de GSH du moment dipolaire électrique surfacique du semiconducteur GaAs . . . . .	62
5.4	Dépendance en puissance du signal de GSH du GaAs . . . . .	65
5.5	Patrons d'anisotropie expérimentaux de GSH du GaAs . . . . .	67
5.6	Effet des matrices de rotation sur l'anisotropie de la GSH . . . . .	69
5.7	Patrons d'intensité de GSH du moment dipolaire magnétique du supraconducteur Nd-LSCO sous $T^*$ . . . . .	76
5.8	Patrons d'intensité de GSH du moment quadrupolaire électrique du supraconducteur Nd-LSCO . . . . .	81
5.9	Patrons d'intensité de GSH du moment dipolaire électrique du supraconducteur Nd-LSCO sous $T^*$ . . . . .	84
5.10	Dépendance en puissance du signal de GSH du Nd-LSCO . . . . .	88
5.11	Patrons d'anisotropie expérimentaux de GSH du Nd-LSCO . . . . .	89
5.12	Dépendance en température du signal de GSH du patron $I_{s \rightarrow s}^{(2\omega)}$ du Nd-LSCO . . . . .	90
5.13	Patron d'anisotropie $I_{s \rightarrow s}^{(2\omega)}$ du Nd-LSCO à $T = 60K$ . . . . .	91
5.14	Patron d'anisotropie théorique $I_{s \rightarrow s}^{(2\omega)}$ du Nd-LSCO à sous $T^*$ . . . . .	93



## LISTE DES ANNEXES

<b>Annexe I :</b>	<b>Formalisme de Green . . . . .</b>	<b>xxi</b>
<b>Annexe II :</b>	<b>Calcul des champs électriques de GSH pour le GaAs . . .</b>	<b>xxiii</b>
II.1	Champ de GSH de surface polarisé linéairement $s : E_s^{s(2\omega)}$ . . . . .	xxiii
II.2	Champ de GSH de surface polarisé linéairement $p : E_p^{s(2\omega)}$ . . . . .	xxiv
II.3	Champ de GSH du volume cristallin polarisé linéairement $s : E_s^{v(2\omega)}$ . .	xxiv
II.4	Champ de GSH du volume cristallin polarisé linéairement $p : E_p^{v(2\omega)}$ . .	xxv
II.5	Paires de polarisations et tenseur de susceptibilité . . . . .	xxvi
<b>Annexe III :</b>	<b>Calcul du tenseur effectif de la susceptibilité du volume cristallin du Nd-LSCO . . . . .</b>	<b>xxvii</b>

## LISTE DES ABBRÉVIATIONS

ADS	Amplificateur à détection synchrone
AF	Antiferromagnétique
ARPES	Angle-resolved photoemission spectroscopy
BCS	Bardeen, Cooper, Schrieffer
CP	Cube polarisant
CuO	Oxide (II) de cuivre
EF	Échantillonneur de faisceau
EOD	Élément optique diffractif
F405/805	Filtre 405nm/805nm
FOD	Filtre optique à densités neutres
GaAs	Arséniure de gallium
GSH	Génération de seconde harmonique
HTT	Structure tétragonale à haute température
L(1,2,3,4,5)	Lentilles
LA	Lentille achromatique
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Oxide (III) de lanthane
LF	Liquide de Fermi
LHB	Bande de Hubbard inférieure
LQO	Lame quart d'onde
LSCO	La <sub>2-x</sub> Sr <sub>x</sub> CuO <sub>4</sub>
LTO	Structure orthorhombique à basse température
LTT	Structure tétragonale à basse température
M(1,2)	Miroirs

MD(1,2,3)	Miroirs dichroïques
Nd-LSCO	$\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$
$\text{Nd}_2\text{O}_3$	Oxide (III) de néodyme
PG	Pseudogap
PL	Polariseur linéaire
PMT	Tube photomultiplicateur
SC	Supraconductivité
SQUID	Superconducting Quantum Interference Device
$\text{SrCO}_3$	Carbonate de strontium
Ti :S	Titane-saphir
TSZF	Transport de solvant par zone de fusion
UHB	Bande de Hubbard supérieure
YBCO	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$

## LISTE DES SIGLES

$a, b, c$	Axe cristallin $a$ , $b$ et $c$
$ab$	Plan formé par les axes cristallins $a$ et $b$
$a_1, a_2, a_3$	Variables d'éléments tensoriels
$\alpha$	Angle de séparation de l'élément optique diffractif
$\alpha, \beta, \gamma$	Angles des matrices de rotation $R_x$ , $R_y$ et $R_z$
$b_1, \dots, b_5$	Variables d'éléments tensoriels
$\mathbf{B}(\mathbf{r}, t)$	Induction magnétique
$c$	Vitesse de la lumière dans le vide, $c = 2.998 \times 10^8 m s^{-1}$
$c_1, \dots, c_8$	Variables d'éléments tensoriels
$\mathbf{c}_{i\sigma}^\dagger, \mathbf{c}_{i\sigma}$	Opérateur de création et d'annihilation au site $i$ de spin $\sigma$
$\chi$	Tenseur de susceptibilité électrique non linéaire
$\chi_{ijk}, \chi'_{il}$	Tenseurs de susceptibilité volumique du moment dipolaire électrique du GaAs
$\chi_{ijk}^d$	Tenseur de susceptibilité volumique du moment dipolaire électrique du Nd-LSCO
$\chi_{ijkl}^q$	Tenseur de susceptibilité volumique du moment quadrupolaire électrique du Nd-LSCO
$d$	Orbital atomique $d$ ou la distance entre les plans cristallins
$d_{ijk}$	Tenseur de susceptibilité électrique
$d_{x^2-y^2}$	Symétrie du paramètre d'ordre
$d_1, \dots, d_7$	Variables d'éléments tensoriels
$\mathbf{D}(\mathbf{r}, t)$	Induction électrique
$\delta(\mathbf{r})$	Distribution delta de Dirac
$\delta_p$	Profondeur de pénétration
$\Delta_{ijk}, \Delta'_{il}$	Tenseurs de susceptibilité surfacique du moment dipolaire électrique
$e$	Constante de charge élémentaire, $e = 1.602 \times 10^{-19} C$
$E_{s,p}$	Amplitudes des champs électriques dans le milieu non linéaire

$E'_s, E'_p, E'_z$	Composantes des champs électriques dans le cristal
$E_{s,p}^{s(2\omega)}$	Champs électriques de GSH du dipôle électrique surfacique
$E_{s,p}^{v(2\omega)}$	Champs électriques de GSH du dipôle électrique volumique
$E_0$	Amplitude du champ électrique
$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$	Champ électrique
$\epsilon_0$	Constante électrique, $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{Fm}^{-1}$
$\boldsymbol{\epsilon}(\omega), \boldsymbol{\epsilon}(2\omega)$	Tenseurs diélectriques
$\epsilon^{\parallel}, \epsilon^{\perp}$	Composantes des tenseurs diélectriques
$f_c, f_s, F_c, F_s$	Coefficients
$\mathcal{G}_E$	Fonction de Green pour le champ électrique
$\Gamma_{ijkl}$	Tenseur de susceptibilité électrique
$\Gamma_{ijk}^m, \Gamma_{ijk}^{mT*}$	Tenseur de susceptibilité volumique du moment dipolaire magnétique du Nd-LSCO
$\mathbf{H}(\mathbf{r}, t)$	Champ magnétique
$\mathcal{H}$	Hamiltonien
$i$	Nombre imaginaire, $i = \sqrt{-1}$
$I$	Symétrie d'inversion
$I^{(\omega)}, I^{(2\omega)}$	Intensité du faisceau fondamental et de GSH
$I^{s(2\omega)}$	Intensité de GSH émise à la surface
$I^{v(2\omega)}$	Intensité de GSH émise dans le volume cristallin
$\mathbf{I}_3$	Matrice identité de dimension trois
$J$	Énergie d'échange
$\mathbf{J}(\mathbf{r}, t)$	Densité de courant
$\mathbf{k}$	Nombre d'onde
$K$	Composante en $\hat{\mathbf{z}}$ du vecteur de champs électrique de GSH $p$
$\mathbf{K}$	Nombre d'onde de la GSH, $\mathbf{K} = 2\mathbf{k}$
$\kappa$	Conductivité thermique ou composante en $\hat{\mathbf{k}}$ du vecteur d'onde
$L$	Moment orbital
$L_0$	Nombre de Lorentz
$\lambda$	Longueur d'onde

$\Lambda_{ijl}^q$	Tenseur de susceptibilité effectif du moment quadrupolaire électrique associé au volume du Nd-LSCO
$m$	Constante de fabrication du filtre à densités optiques
$\overline{mmm}$	Groupe ponctuel de symétrie $D_{2h}$ avec un axe d'antirotation
$mm2$	Groupe ponctuel de symétrie $C_{2v}$ de la surface du GaAs
$M^2$	Facteur de qualité du laser
$\mathbf{M}(\mathbf{r}, t)$	Magnétisation dipolaire électrique
$\mathbf{M}_i^{v(2\omega)}$	Magnétisation associée au volume cristallin
$\mu_0$	Constante magnétique, $\mu_0 = 12.566 \times 10^{-7} \text{NA}^{-2}$
$n$	Densité de porteurs ou un nombre entier
$n, N$	Indices de réfraction, $n = \sqrt{\epsilon^{\parallel}(\omega)}$ et $N = \sqrt{\epsilon^{\parallel}(2\omega)}$
$\mathbf{n}_{i\uparrow}, \mathbf{n}_{i\downarrow}$	Opérateurs nombres au site $i$ de spin $\uparrow, \downarrow$
$\mathbf{v}_{0-}, \mathbf{V}_{0+}$	Vecteurs d'onde fondamentale et de GSH
$\mathbf{v}_-, \mathbf{v}_-^p$	Nombres d'onde des polarisations incidentes $s$ et $p$
$\omega$	Fréquence angulaire
$\tilde{\omega}$	Grandeur du vecteur d'onde, $\tilde{\omega} \equiv \omega/c =  \mathbf{v}_{0-} $
$\Omega$	Demi-largeur d'un faisceau gaussien
$\tilde{\Omega}$	Grandeur du vecteur d'onde de GSH, $\tilde{\Omega} \equiv 2\omega/c =  \mathbf{V}_{0+} $
$p$	Densité de trous ou polarisation parallèle au plan d'incidence
$\hat{\mathbf{p}}_{0-}, \hat{\mathbf{s}}$	Vecteurs unitaires de polarisation $p$ et $s$
$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t)$	Polarisation dipolaire électrique
$\mathbf{P}_{eff}(\mathbf{r}, t)$	Polarisation effective
$\mathbf{P}_i^{s(2\omega)}$	Polarisation associé à la surface du cristal
$\mathbf{P}_i^{v(2\omega)}$	Polarisation associé au volume cristallin
$\mathbf{P}_{0\pm}$	Vecteur unitaire de la polarisation de GSH polarisé $p$
$\phi$	Angle azimutal incident sur l'échantillon
$\Phi$	Angle du filtre à densités optiques
$\mathbf{q}_-, \mathbf{Q}_{\pm}$	Direction de la polarisation $p$ fondamentale et de GSH
$Q$	Axe de rotation du tétragone
$\mathbf{Q}(\mathbf{r}, t)$	Polarisation quadrupolaire électrique

$r_s, r_K, r_z$	Composantes du vecteur de position
$\mathbf{r}$	Vecteur de position
$R$	Symétrie d'inversion temporelle
$\rho, \rho_0$	Résistivité et résistivité constante
$s$	Orbital atomique $s$ ou polarisation perpendiculaire au plan d'incidence
$\hat{\mathbf{s}}, \hat{\mathbf{K}}, \hat{\mathbf{z}}$	Coordonnées cartésiennes du faisceau laser
$\mathbf{S}_i$	Opérateur de spin au site $i$
$\sigma$	Conductivité électrique
$t$	Énergie cinétique d'un électron ou le temps
$t_{ij}^{s,p}, T_{ij}^{s,p}$	Coefficients de Fresnel en transmission
$T$	Température
$T^*, T_\Omega$	Températures de transition du pseudogap
$T_c$	Température critique
$T_{ch}$	Température de charges ordonnés
$T_{coh}$	Température de cohérence
$T_m$	Température d'arrangement magnétique statique
$T_N$	Température de Néel
$\theta_0$	Angle du faisceau incident par rapport à la surface du cristal
$U$	Énergie de Hubbard
$V_{ij}$	Matrice de transformation des coordonnées cartésiennes
$w^{s,p}, W^{s,p}$	Composantes en $\hat{\mathbf{z}}$ des vecteurs d'onde de polarisation $s$ et $p$
$w_0, W_0$	Composantes en $\hat{\mathbf{z}}$ du vecteur d'onde fondamentale et de GSH
$x, y$	Dopage du Nd-LSCO et du YBCO
$\hat{\mathbf{x}}, \hat{\mathbf{y}}, \hat{\mathbf{z}}$	Coordonnées cartésiennes du cristal
$z, z_0$	Dimension axiale et dimension axiale minimale
$z_R$	Paramètre confocal du faisceau gaussien
$4mm$	Groupe ponctuel de symétrie $C_{4v}$ du Nd-LSCO
$4/mmm$	Groupe ponctuel de symétrie $D_{4h}$ du Nd-LSCO
$\bar{4}3m$	Groupe ponctuel de symétrie $T_d$ du GaAs

*À Élodie, mon amour et mon inspiration*



## REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de recherche Andrea Bianchi pour m'avoir donné ma première chance en physique expérimentale, pour ses conseils avisés et pour la communication de sa passion qui se ressent à tous les jours à travers les hauts et les bas de la vie de scientifique. Merci de m'avoir fait confiance et surtout merci pour les opportunités qui m'ont fait grandir comme physicien.

Ensuite, je veux remercier mon codirecteur Carlos Silva sans qui je n'aurais pas eu la chance d'apprendre tout ce que je sais sur l'optique. Son dévouement est sans égal et j'ai toujours apprécié la qualité de son expertise. Merci de m'avoir permis d'accomplir cette belle aventure en espérant que nos routes se recroiseront à l'avenir.

Je ne peux pas passer à côté de mes collègues de tous les jours. Vlad, merci pour ta présence, merci pour ton humour et pour ton aide précieuse dans les laboratoires. En espérant que notre collaboration en soit qu'à ses débuts. Un merci à Jérémie pour ta patience et spécialement pour ton aide lors de notre voyage en Ontario. Le Saltlick Smokehouse n'aura pas été vain. Je voudrais remercier Luc et ses connaissances infinies, qui m'ont plus d'une fois été utiles, surtout quand les «machines ne marchent pas». Ton parcours m'a toujours inspiré. D'ailleurs, il ne faut pas que j'oublie mon italien préféré Mass et son esprit tordu qui me fera toujours bien rire. Plus sérieusement, merci pour les coups de main lorsque les théories deviennent trop capricieuses. Enfin, Amanda, merci pour ta simplicité, tes encouragements et ton petit rire aigu contagieux. Merci à vous tous pour les bons moments et les bonnes houblonnées partagées en votre compagnie.

Il y a aussi un merci qui revient à Richard Leonelli, qui a bien voulu me guider dans la conception du montage et qui fut toujours présent pour répondre à mes questions. Sa générosité mérite d'être soulignée. D'autre part, je dois remercier Colin Brosseau pour la richesse de ses recommandations et son temps accordé. Dans la même veine, Pascal Grégoire et Félix Thouin auront été de bon conseil et ont su me transmettre leur passion. Je ne dois pas passer à côté de Kyle Qianli Ma, qui m'a généreusement fourni des échantillons et qui n'a pas hésité à m'accueillir dans son laboratoire en me transmettant une partie de son savoir sur la croissance, non sans heurts, de cuprates.

En terminant, je tiens à remercier ma famille qui m'a toujours encouragé dans mes meilleurs moments comme dans les plus difficiles. Sans vous, rien de cela n'aurait été possible. Mais par dessous tout, merci à mon amour Élodie sans qui je serais devenu un véritable rat de laboratoire. Merci pour les petites attentions, merci pour ton aide immense à travers chacune des étapes de cette aventure. Tu me connais comme personne et tu as été à la fois un support et une inspiration sans fin. Avoir quelqu'un sur qui l'on peut compter, c'est précieux. Merci de continuer à m'endurer et de m'aimer autant que je t'aime. Merci d'être l'équilibre dans ma vie et surtout d'être simplement ce que tu es.

À tous ceux et celles que j'aurais oubliés, je vous dis mille mercis !

## CHAPITRE 1

### INTRODUCTION

L'histoire de la supraconductivité commence assez tôt dans la physique moderne, post-Newtonienne. La première mention de ce sujet nous parvient du physicien Heike Kamerlingh Onnes en 1911 qui plongea un fil de mercure dans un liquide d'hélium à  $4.2K$  et réalisa l'absence de toute résistance : *«Mercury has passed into a new state, which on account of its extraordinary electrical properties may be called the superconductive state»* [1]. La suite est tout aussi singulière alors qu'en continuant d'abaisser la température, il nota qu'elle devenait de plus en plus difficile à contrôler : *«Just before the lowest temperature was reached, the boiling suddenly stopped and was replaced by evaporation in which the liquid visibly shrank. So, a remarkably strong evaporation at the surface.»* [1]. À cet instant, sans le réaliser vraiment, il venait de découvrir deux transitions quantiques : la supraconductivité du mercure et la superfluidité de l'hélium. Depuis, la science a grandement évolué, mais ses résultats allaient marquer le début d'un âge d'or en physique ; une nouvelle physique d'une richesse immense atteinte par ce paramètre thermodynamique remarquable qu'est la température.

Toutefois, cette phase était limitée à des températures cryogéniques près du zéro absolu. Il y a eu bien des avancés. Nous n'avons qu'à penser à la contribution des Nobel Bardeen en 1957, Cooper et Schrieffer et leur théorie BCS, expliquant la supraconductivité, qui stipule que les électrons forment des paires, nommées paires de Cooper, sous l'influence d'un mode de vibration du réseau (un phonon) tout en se déplaçant en phase. La supraconductivité est donc une des rares manifestations macroscopiques où l'on peut observer une cohérence quantique microscopique. Il fallut attendre l'année 1986 pour remettre en question les consensus établis de nouveau, soit lorsque la supraconductivité fut repoussée au-delà de la température d'ébullition du dihydrogène ( $20K$ ) avec un échantillon de La-Ba-Cu-O dopé en trous montrant une température critique d'environ  $35K$  [2]. Les physiciens et Nobel Bednorz et Müller venaient alors de découvrir les premiers supraconducteurs qui porteront l'acronyme Haut- $T_c$ , pour haute tempéra-

ture critique. Rapidement, l'emballement se fit sentir dans la communauté scientifique à l'idée d'obtenir de tels états près de la température ambiante, le potentiel d'applications technologiques étant très élevé. Cependant, la réalité surpassait les connaissances.

Le problème majeur qui est toujours d'actualité de nos jours, est le suivant : cette supraconductivité inédite ne répond pas directement à la théorie BCS. Concrètement, le diagramme de phases en sous-dopage est davantage connu de même que la symétrie  $d$  du paramètre d'ordre de la phase supraconductrice. Par contre, le mécanisme d'appariement des électrons reste à clarifier. Afin d'en comprendre l'origine, la phase transitoire entre l'état normal et supraconducteur, nommée pseudogap, doit être analysée plus en profondeur, notamment en ce qui concerne les symétries impliquées. Le pseudogap se présente comme une suppression de la densité de porteurs au niveau de Fermi, pour une portion bien définie de la zone de Brillouin, ce qui a pour effet de circonscrire des arcs de Fermi. Il ne s'agit donc pas d'un véritable gap établi comme étant une bande d'énergie interdite [3, 4]. Aussi, ce dernier diffère du gap supraconducteur, étant moins directionnel dans l'espace des quantités de mouvement. En conséquence, le préfixe «pseudo» fait référence à cette dépendance sur la quantité de mouvement, mais il est aussi une indication de la compréhension fragmentaire du phénomène. Typiquement pour les cuprates Haut- $T_c$ , ce pseudogap est largement associé à de fortes corrélations électroniques pouvant être attribuées à des fluctuations de spin [5], à des paires préformées précurseurs [6], de même qu'à certaines caractéristiques des isolants de Mott dopés qui ne sont pas déductibles de l'ordre établi [7], à des fluctuations de charges [8] ou encore à un scénario de liquide de Fermi [9, 10]. Ce mémoire s'intéresse donc à l'étude des propriétés du pseudogap suivant une approche différente, soit par des mesures d'anisotropie de la génération de seconde harmonique (GSH) et ultimement, par l'analyse de sa dépendance en température, en vue de clarifier la nature du couplage électronique et d'appuyer les récents développements scientifiques à ce sujet. Voici le contenu de chacun des chapitres.

Le chapitre 2 se veut une contextualisation des cuprates dopés en trous ; plus spécifiquement le  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  (LSCO) et le  $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  (Nd-LSCO), ce dernier étant le véritable sujet d'étude. Le diagramme de phases sera développé en détail par un survol rapide et suffisant des diverses expériences qui ont permis de connaître ses états

parfois complexes. On parle ici de mesures de spectroscopie de photoémission résolue en angles, de conductivité thermique, de résistivité électrique et finalement, d'études de l'anisotropie de GSH de composés similaires, ce qui est l'idée de base de la recherche exposée ici. Cela amènera le lecteur à bien saisir les tenants et aboutissants reliés au but de cette étude et constituera pour lui une assise conceptuelle sur laquelle s'appuyer.

Par la suite, le chapitre 3 est, en quelque sorte, le coeur expérimental de ce texte. La technique de cristallisation par transport de solvant est exposée, de même qu'une description exhaustive du montage, en explicitant chacune des étapes du parcours optique. La structure cristalline du Nd-LSCO est aussi présentée avec ses particularités, le tout accompagné d'un patron de rétrodiffusion de Laue. Ce chapitre permet également de comprendre la méthodologie des diverses expériences qui suivront.

Subséquemment, le chapitre 4 présente les fondements mathématiques de l'optique non linéaire et une théorie phénoménologique de la GSH qui est appliquée d'abord au semiconducteur GaAs, afin de tester le montage, et au supraconducteur Nd-LSCO ensuite, à travers le chapitre 5. Par ailleurs, cette théorie sera éprouvée par les mesures expérimentales qui présentent, outre des dépendances en puissance, des patrons d'anisotropie de génération de seconde harmonique et une dépendance en température. Les tableaux 5.I et 5.II résume bien ces aboutissements. Ces résultats seront discutés en détail et certaines conclusions pourront être formulées. Notamment pour le Nd-LSCO, une réduction de symétrie est observée en abaissant la température. Ceci marquera le dénouement de ce mémoire et fondera de nouvelles bases aux recherches futures.

Finalement, un sommaire réunissant les différents concepts abordés sera fait. Une discussion sur les diverses améliorations à apporter au montage et les étapes à suivre pour enrichir l'étude sera d'ailleurs exposée. À travers ces constats et conseils, il sera possible d'acquérir le bagage nécessaire et primordial pour poursuivre le travail entamé dans ce mémoire. Le tout sera suivi par une ouverture sur des mesures de spectroscopie ultrarapides, pompe-sonde, résolue en temps et appliquée aux cuprates. Une variation de la température, un changement de dopage et l'effet d'un champ magnétique nous en apprennent davantage sur l'interaction des états énergétiques de ces systèmes complexes à l'intérieur du dôme supraconducteur.

## CHAPITRE 2

### MISE EN CONTEXTE : LE DIAGRAMME DE PHASE DES CUPRATES

La motivation principale expliquant la quantité importante de résultats expérimentaux et l'engouement pour la supraconductivité réside dans l'idée de propulser la température critique de ces systèmes complexes près de la température ambiante. Pour ce faire, la compréhension des mécanismes fondamentaux est essentielle. Nonobstant des progrès théoriques non triviaux comme la prédiction de la symétrie  $d$ , les succès du modèle de Hubbard et l'insuffisance des phonons, aucune théorie complète ne permet d'expliquer la nature de la supraconductivité dans les cuprates. Ce chapitre se veut alors un bref portrait de chacune des phases encourues et des diverses expériences approbatives.

#### 2.1 Diagramme de phase

Les cuprates se rassemblent en une vaste famille de supraconducteurs qui se séparent en quelques sous-familles. Cette zoologie de matériaux différents partage toutefois des propriétés structurales et électroniques similaires [13]. Le secret réside dans l'élément commun des cuprates : la brique élémentaire, soit un arrangement planaire d'atomes de cuivre et d'oxygène. Les réseaux carrés qu'ils forment s'empilent les uns au-dessus des autres, intercalés par des couches isolantes, habituellement des oxydes de terre rare qui servent de réservoir de charges en donnant ou en acceptant des électrons des couches de  $\text{CuO}_2$  (voir la figure 2.1) [11]. En modifiant la composition et la concentration stoechiométrique de ces couches isolantes, on peut alors doper les plans de  $\text{CuO}_2$  et se positionner à différents endroits sur le diagramme de phase. De plus, les plans de  $\text{CuO}_2$  sont faiblement couplés entre eux, ce qui permet de considérer les cuprates comme des matériaux quasi bidimensionnels, ce qui rend la physique électronique intéressante.

Le diagramme de phase des cuprates, température en fonction du dopage chimique, constitue un défi d'un point de vue de l'unification des différentes phases impliquées. Notamment, une phase isolante doit coexister avec une phase métallique et une phase

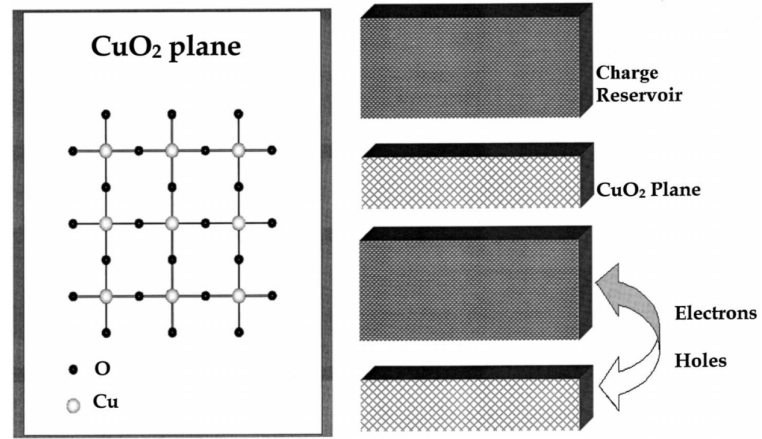


FIGURE 2.1: Schématisation des couches de  $\text{CuO}_2$  intercalées par des couches de réservoir de charges. Les trous sont situés dans les plans de cuivre-oxyde et les électrons dans les réservoirs [11].

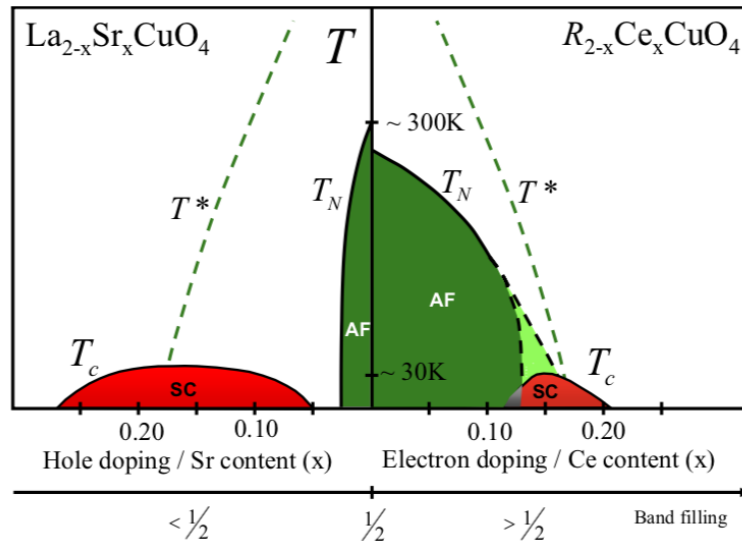


FIGURE 2.2: Diagramme de phase dopage-température générique des cuprates montrant les deux types de dopage. On retrouve à gauche le  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  dopé en trous et à droite le  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  dopé en électrons. La phase antiferromagnétique (AF) se trouve sous la température de Néel ( $T_N$ ), la supraconductivité (SC) sous la température critique ( $T_c$ ), le pseudogap (PG) sous  $T^*$  et finalement, le régime métallique ou liquide de Fermi (LF) se situe à haut dopage. On remarque immédiatement l'asymétrie de la phase AF et SC pour les deux types de dopage. La figure est tirée de [12].

supraconductrice. De manière générale, les cuprates peuvent être dopés en trous ou en électrons, tel que l'illustre la figure 2.2, en modifiant la valence des plans  $\text{CuO}_2$ . Dans tous les cas, une phase antiferromagnétique (AF) est présente à faible dopage sous la température de Néel ( $T_N$ ). La supraconductivité en forme de dôme est sous la température critique ( $T_c$ ) et le pseudogap sous  $T^*$ . Enfin, une phase métallique, liquide de Fermi (LF), est localisée à plus haut dopage. Dans le cadre de ce mémoire, il sera principalement sujet du cuprate Nd-LSCO dopé en trous qui est très comparable au composé plus étudié de LSCO. Abordons maintenant chacune des phases pour en comprendre les processus intrinsèques, leurs mécanismes et les consensus qui en découlent.

### 2.1.1 Isolant de Mott : non-dopé

Le composé non dopé du LSCO, soit le  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , possède une structure cristalline tétragonale qui privilégie la symétrie  $d_{x^2-y^2}$  des orbitales  $3d^9$  du cation  $\text{Cu}^{2+}$  et  $2p^6$  de l'anion  $\text{O}^{2-}$ . Le trou libre du Cu nous renvoie vers une bande à demi remplie, illustrée à la figure 2.3, qui selon la théorie des bandes, devrait donner lieu à un métal avec une surface de Fermi couvrant la moitié de la zone de Brillouin [14]. Pourtant, ce composé n'est pas métallique, mais se présente plutôt comme un isolant. Pour comprendre ce phénomène, il faut considérer les interactions électroniques dans l'hamiltonien. Sinon, un simple calcul de structure de bandes donnera un résultat erroné. Un électron qui voudrait faire un saut de bandes pour en remplir une ( $3d^{10}$ ) et vider l'autre ( $3d^8$ ) serait fortement contraint par une force répulsive de Coulomb. Dans un modèle de Hubbard à une bande, cette force s'appelle l'énergie de Hubbard  $U$  et le gain en énergie cinétique du saut de l'électron, équivalent à la largeur de bande, est noté  $t$ ,

$$\mathcal{H}_{Hubbard} = -t \sum_{\langle ij \rangle, \sigma} (c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + c.h.) + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}, \quad (2.1)$$

où  $c_{i\sigma}^\dagger$  ( $c_{i\sigma}$ ), l'opérateur de création (d'annihilation) crée (détruit) un fermion de spin  $\sigma$  au site  $i$  avec son opérateur nombre  $n_{i\sigma} = c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma}$ , les sites  $i$  et  $j$  étant premiers voisins [13]. Dans le cas où l'énergie coulombienne est supérieure à l'énergie cinétique, les électrons se localisent, créant le comportement isolant recherché. Si l'on pousse cette



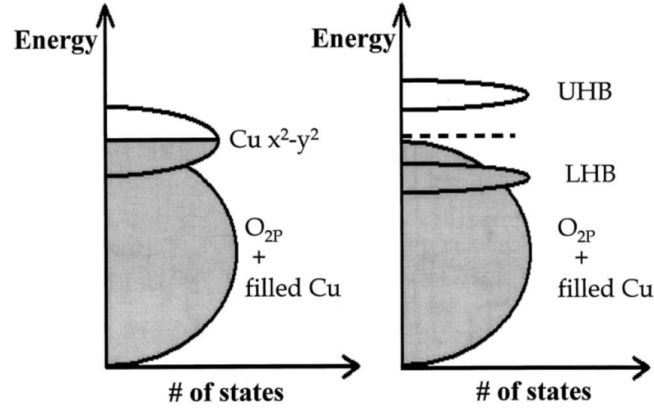


FIGURE 2.3: Bandes d'énergie de l'isolant de Mott dans les cuprates en ne considérant pas d'interaction, à gauche, et en ajoutant une répulsion électron-électron à l'hamiltonien, à droite. Les deux bandes obtenues, sont dénotées les bandes de Hubbard supérieure (UHB) et inférieure (LHB) [11].

limite davantage ( $U \gg t$ ), on peut aussi considérer un hamiltonien de type Heisenberg, caractérisé par un échange de spins entre les sites Cu. Le principe d'exclusion de Pauli pousse alors le système dans un état antiferromagnétique ( $J > 0$ ) en diminuant l'énergie du système lorsque les spins sont antiparallèles, adoptant un patron en alternance, soit un réseau de Néel. L'hamiltonien de Heisenberg s'écrit,

$$\mathcal{H}_{\text{Heisenberg}} = J \sum_{\langle ij \rangle} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j, \quad (2.2)$$

où  $\mathbf{S}_i$  est l'opérateur de spin au site  $i$ . Ce réseau de Néel est caractérisé par une température de Néel, où le système devient paramagnétique, ce qui détruit l'ordre magnétique en place. Pour le cuprate  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , l'énergie d'échange  $J$  est de l'ordre de  $1500\text{K}$  [15] alors que la température de Néel qui se traduit par une interaction à longue portée est de  $T_N = 350\text{K}$ . Cette petite valeur est probablement due au faible couplage entre les plans de  $\text{CuO}_2$ , limitant les interactions interplan, ce qui engendrerait le caractère bidimensionnel du système. De plus, cet attribut créerait des fluctuations qui, malgré l'interaction antiferromagnétique élevée ( $J$ ), stabiliseraient l'ordre AF à température plus basse [16]. Finalement, le dopage en trous du système (LSCO) vient retirer des électrons des plans et détruit le réseau de Néel en brisant une liaison avec quatre voisins par spin. La phase antiferromagnétique survit alors que la température de Néel chute rapidement.

### 2.1.2 Liquide de Fermi : surdopage

À plus fort dopage, on retrouve un système qui se comporte comme un métal. La définition la plus standard d'un métal est certainement qu'il possède une conductivité non nulle au zéro absolue avec des porteurs de charge au niveau de Fermi. Dans le cas des cuprates la surface de Fermi a été confirmée par des mesures de spectroscopie de photoémission résolue en angles (ARPES) à  $T = 11K$ , illustrées à la figure 2.4, où l'on voit l'évolution de la surface de Fermi à travers les différents dopages (différentes phases) du cuprate LSCO [4]. Pour un dopage élevé, le gap bien distinct renvoie vers un comportement métallique tandis qu'avec la diminution du dopage le gap se referme en laissant place à des arcs de Fermi, et éventuellement, à un isolant lorsque  $x = 0$ . Ces arcs de Fermi sont caractéristiques du pseudogap, qui persiste même à l'intérieur du dôme supraconducteur. La taille de cette surface de Fermi est conforme à celle prédite par les structures de bandes définies par une densité de porteurs  $n = 1 + p$ , où  $p$  est le nombre de trous par atome de Cu [13]. L'état normal d'un métal peut être décrit suivant la théorie d'un LF, décrivant l'interaction des fermions. Les quantités thermodynamiques, par exemple la conductivité thermique et électrique, suivent donc des dépendances en température de la même manière que des électrons sans interaction. En effet, la figure 2.5 de gauche montre la dépendance de la résistivité planaire  $ab$  (A1-2) et selon l'axe cristallin  $c$  (C1) en fonction de la température. Son allure quadratique [17] est typique pour un LF, qui est dominé par des diffusions électron-électron à faible température. De plus, selon la loi de Wiedemann-Franz, la conductivité thermique ( $\kappa$ ) et électrique ( $\sigma$ )

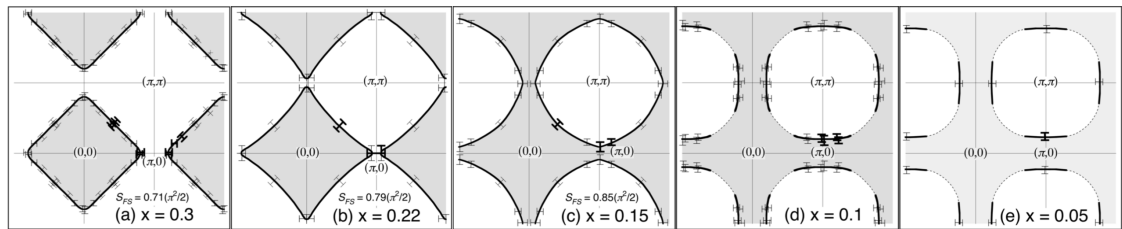


FIGURE 2.4: Évolution de la surface de Fermi selon le dopage par spectroscopie de photoémission résolue en angle (ARPES) du LSCO à  $T = 11K$ . Pour de faibles dopages, on retrouve des arcs de Fermi, tandis qu'à dopage élevé, on obtient plutôt un métal [4].

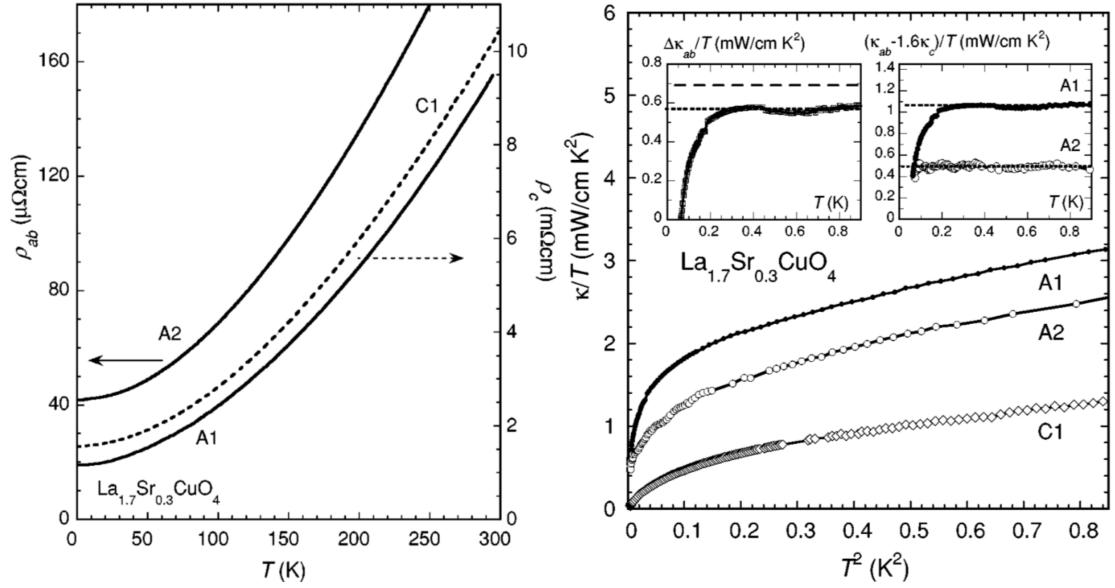


FIGURE 2.5: Résistivité électrique, à gauche, et conductivité thermique à droite, le long des plans  $ab$  (A1-2) et selon l'axe cristallin  $c$  (C1) du composé LSCO surdopé ( $x = 0.3$ ) en fonction de la température. Les sous-figures de droite montrent  $\Delta\kappa$ ; d'une part entre A1 et A2 et d'autre part entre A1-2 et C1 multiplié par un facteur d'échelle. Ceci permet de conserver uniquement la contribution électronique de la conductivité thermique et montre que la loi de Wiedemann-Franz est respectée puisque l'on retrouve une constante qui peut être associée à la résistivité résiduelle à  $T = 0\text{K}$  de la figure de gauche. [17].

sont reliées par le nombre de Lorentz,  $\kappa/T = L_0\sigma$ , pour un LF. La figure 2.5 à droite montre cette conductivité thermique dans le plan  $ab$  (A1-2) et selon  $c$  (C1). Elle expose la relation de Wiedemann-Franz, par les lignes en pointillées dans les sous-figures. En effet à basse température la constante  $\kappa/T$  est directement reliée à  $\rho_0$  ( $T = 0\text{K}$ ) sur la figure de gauche par le nombre de Lorentz,  $L_0 = 2.44 \times 10^{-8} \text{W}\Omega/\text{K}^{-2}$ .

### 2.1.3 Supraconductivité : dopage optimal

La phase supraconductrice des cuprates est très similaire à ce qui est observé dans les supraconducteurs conventionnels. La résistance y est nulle et l'on y observe un effet Meissner, soit un diamagnétisme parfait. De plus, la quantification du flux magnétique est en unité de charge  $2e$ , ce qui indique la présence de paires de Cooper [18]. Par contre, la courte longueur de cohérence de ces paires qui est de l'ordre de  $20\text{\AA}$  est inusuelle

comparativement au supraconducteur conventionnel qui montre généralement une centaine d'Å [16]. D'autre part, le paramètre d'ordre est bien différent. Dans les cuprates, la représentation est de type  $d_{x^2-y^2}$ , à cause de la bidimensionnalité et du moment orbital  $L = 2$  des orbitales  $d$ , tandis que ceux dits conventionnels sont de symétrie type- $s$  ( $L = 0$ ), le mécanisme d'appariement des paires étant isotrope dans l'espace des impulsions et formant un gap équivalent autour de la surface de Fermi [13]. Il est possible de démontrer expérimentalement cette symétrie du paramètre d'ordre par l'interférence des phases quantiques de jonctions Josephson dans une expérience de SQUID en courant continu [19]. Ces jonctions servent de sonde directionnelle sensible à la phase du paramètre d'ordre dans le cristal. Toutefois, si la symétrie de l'ordre est bien déterminée et fait consensus, ce n'est pas le cas du mécanisme d'appariement, qui constitue toujours un débat dans la communauté scientifique. À haute température, le libre parcours moyen des électrons est très court tandis qu'à basse température il est de quelques microns. À cause de cette perte de diffusion inélastique et la symétrie de type- $d$  de l'ordre, l'interaction électron-phonon est rejetée [16]. Un candidat plus probable serait le couplage électron-électron, étant gappé sous  $T_c$ . Enfin, il est à noter que la température critique n'est pas proportionnelle à la largeur du gap supraconducteur telle qu'elle l'est dans la théorie BCS des supraconducteurs conventionnels [20]. La phase supraconductrice est donc complexe et pour comprendre son émergence il faut étudier l'état normal sous-dopé par lequel elle apparaît, soit le pseudogap.

#### 2.1.4 Pseudogap : sous-dopage

Le pseudogap possède des propriétés physiques inattendues et peut être considéré comme un gap partiel évoluant vers celui de la phase supraconductrice et supprimant partiellement, du même coup, la densité d'état du niveau de Fermi. La signature de ce pseudogap est apparue pour la première fois dans des expériences de résonance magnétique, alors qu'une chute du taux de relaxation spin-réseau survient sous la température  $T^*$  [21]. Une mesure plus classique de résistivité permet aussi de l'observer. La figure 2.6 montre en fonction de la température l'évolution de la résistivité pour différents dopages des composés Nd-LSCO et LSCO. La température  $T^*$  est déterminée au point où

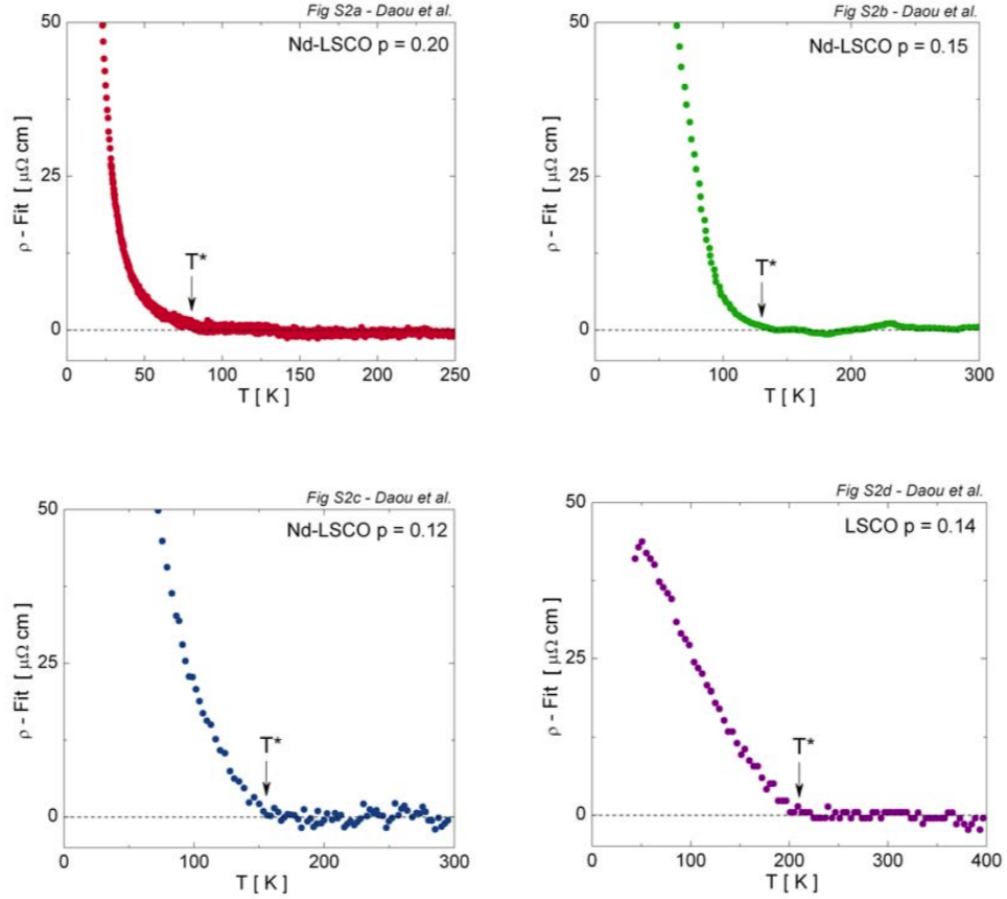


FIGURE 2.6: Résistivité en fonction de la température de divers dopages ( $p$ ) des composés Nd-LSCO et LSCO. La température du pseudogap est indiquée par  $T^*$  [5].

la résistivité dévie de sa tendance linéaire à haute température. Ces graphiques montrent donc  $\rho$ -Fit qui correspond à  $\rho(T) - (\rho_0 + AT)$ , où le second terme est une régression du comportement linéaire. À très haute température, au-delà de  $T^*$ , la phase se nomme «métal étrange», un non-liquide de Fermi. D'autres types de mesure prouvent aussi la présence du pseudogap comme la conductivité optique [22] et la spectroscopie par effet tunnel [23] qui ne seront pas développées ici. Une dernière mention revient à des expériences d'ARPES qui démontrent que le pseudogap et le gap supraconducteur sont de grandeur comparable en plus de posséder tous les deux une symétrie de type- $d$  autour de la surface de Fermi [24]. Ces conclusions constituent la base expérimentale sur laquelle ce travail débute, mais voyons maintenant quel pourrait être le rôle du pseudogap.

Deux possibilités s'offrent à nous, soit cette phase est en compétition avec l'état supraconducteur ou elle est précurseur. Dans le premier cas, le pseudogap est un état ordonné et indépendant qui entre en concurrence pour la même surface de Fermi que la phase supraconductrice. Après une certaine coexistence, l'un se voit réduit tandis que l'autre gagne. Le point de dopage où cette transition de phase  $T^*$  cesse d'exister serait alors un point critique quantique, dont la criticalité quantique émanant délimiterait le pseudogap, la phase «métal étrange» et le LF, tel que montré à la figure 2.7(b), en comparaison la figure 2.2 de gauche pour un cuprate dopé en trous. Toutefois, aucune étude ne démontre indubitablement qu'il ne s'agit pas d'une transition de phase du premier ordre par la divergence d'une longueur de corrélation, ce qui engendrerait une discontinuité du paramètre d'ordre au dopage critique [25]. Néanmoins, des mesures d'oscillations quantiques tendent à montrer la présence d'une grande surface de Fermi de quasiparticules occupant une bonne proportion de la zone de Brillouin à un dopage élevé et où la supraconductivité existe encore, ce qui indiquerait nécessairement la présence d'un point quantique dans le dôme supraconducteur [26]. Mais, comme ce point critique délimite aussi l'extinction de la phase pseudogap, il est difficile d'argumenter que cette dernière

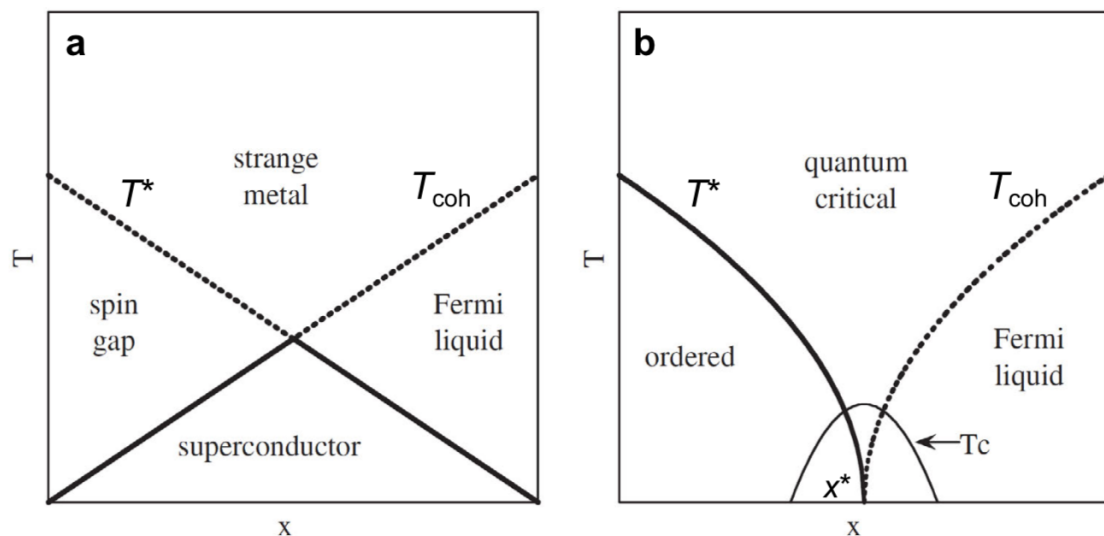


FIGURE 2.7: Diagramme de phase illustrant les deux scénarios expliquant le pseudogap. En (a), le pseudogap est précurseur de la supraconductivité alors qu'en (b) les phases sont en compétition [13, 6].

soit aussi précurseur de la supraconductivité. Dans l'autre cas, soit la figure 2.7(a), la température  $T^*$  représente les valeurs en champ moyen du gap supraconducteur et de  $T_c$  [13]. Ainsi,  $T^*$  indique la formation des paires d'électrons (états singulets) alors que  $T_{coh}$  est là où celles-ci montrent une cohérence de phases. À haut dopage, il y a une absence de paires, mais la présence de cohérence, ce qui correspond au LF. Dans la région intermédiaire, il n'y a pas de paires ni de cohérence, ce qui donnerait la phase «métal étrange». Des fluctuations de phase empêcheraient alors les paires déjà formées de devenir supraconductrices, ce qui semble être significatif dans les cuprates dus à leur aspect bidimensionnel. C'est uniquement sous le croisement de ces deux lignes que l'état supraconducteur peut exister et les transitions de phases résultantes ne sont donc pas thermodynamiques. D'ailleurs, aucun paramètre d'ordre a été identifié. Toutefois, dans ce cas, le pseudogap est précurseur à la fois de la supraconductivité mais aussi de la phase antiferromagnétique à faible dopage [6]. Au bilan, il n'y a pas d'évidence directe qui nous permette d'éliminer un des deux scénarios. L'étude en profondeur du pseudogap devient alors essentielle pour comprendre l'émergence de la phase supraconductrice et son mécanisme. Examinons maintenant, plus en détails, diverses études antérieures.

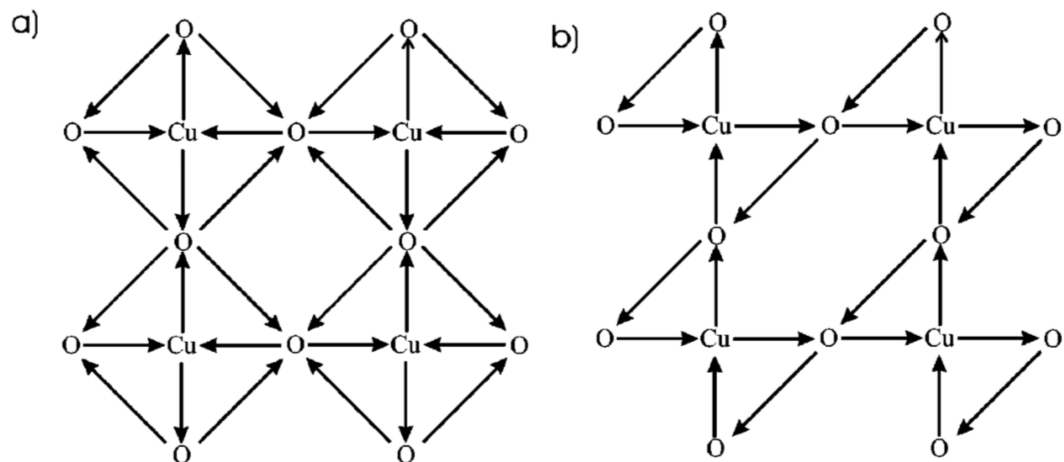


FIGURE 2.8: Patrons de courant des plans  $\text{CuO}_2$ . En (a), l'inversion temporelle  $R$  est brisée, mais préserve l'inversion  $I$ . Ce patron possède la symétrie  $4/m\bar{m}\bar{m}$ . En revanche, pour (b) le renversement du temps  $R$  et l'inversion  $I$  sont brisés tout en conservant la combinaison  $RI$ . Il s'agit d'une symétrie  $m\bar{m}\bar{m}$  qui est mise de l'avant pour la phase pseudogap. La figure est tirée de [27].

Plus récemment, des mesures d'ARPES avec des photons en polarisation incidente circulaire montrent que la symétrie d'inversion temporelle est brisée dans le pseudogap puisque l'intensité du photocourant récolté par les différentes polarisations incidentes n'est pas équivalente [28]. Il devient alors évident que les courants électriques circulant dans les plans de  $\text{CuO}_2$  forment un tel patron dans la cellule unitaire, ce qui brise l'inversion temporelle  $R$ . Ce changement se fait spontanément à la transition de phase pseudogap. La référence [27] mentionne aussi que la simple symétrie d'inversion  $I$  est perdue, mais que le produit  $RI$  doit être préservé. Ceci étant dit, ces considérations de symétrie impliquent des effets magnéto-électriques induisant par le fait même une modification de la seconde harmonique générée par un changement au sein des tenseurs de susceptibilité dipolaire électrique et dipolaire magnétique. Concrètement, les patrons possibles de courant sont illustrés à la figure 2.8, où dans le premier cas (a) l'inversion temporelle  $R$  est perdue, mais l'inversion  $I$  est conservée. Ce ne peut donc pas être un candidat. En (b) toutefois,  $R$  et  $I$  sont brisés en préservant  $RI$ , tel que discuté plutôt. Cette symétrie bien particulière  $\bar{m}mm$  semble donc présente dans le régime pseudogap, mais devrait être absente dans la phase tétragonale de symétrie  $I4/mmm$  au-dessus.

## 2.2 Revue de littérature : anisotropie de la génération d'harmonique non linéaire

Un exemple de ce type de mesure a déjà été présenté dans un article de L. Zhao et al. et du professeur D. Hsieh de Caltech [29]. En effet, la figure 2.9 illustre le schéma de l'anisotropie ainsi que les réponses prédites selon une polarisation  $s$  incidente et  $s$  émise pour un cristal de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  (YBCO). Par définition, une polarisation dite  $s$  est perpendiculaire au plan formé par l'onde incidente et réfléchie. En contrepartie, une polarisation  $p$  est parallèle au même plan. Dans le cas du YBCO, l'interaction directe du faisceau incident montrera un patron orthorhombique selon l'angle azimutal  $\phi$ . Quant à la GSH produite, elle aura plutôt une allure conformément à la symétrie  $mmm$ . L'intensité de ces signaux montre une dépendance en température, illustrée à la figure 2.10. On peut y observer, pour différents dopages  $y$ , la transition pseudogap ( $T_\Omega \rightarrow T^*$ ), là où l'intensité de la GSH (en bleue) est déviée de sa valeur normalisée à température élevée



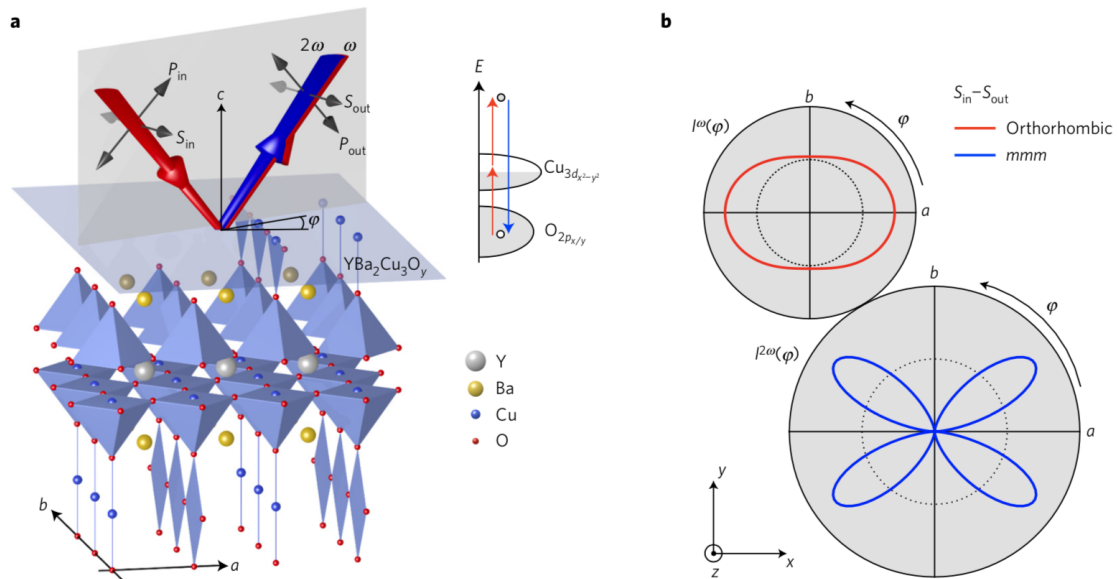


FIGURE 2.9: En (a), le faisceau fondamental et la GSH émise en fonction de l'angle azimutal incident sur le cristal de YBCO. Les vecteurs de polarisation sont indiqués. En (b), on retrouve les réponses prédites pour la paire de polarisations  $s$  incidente et  $s$  émise. En rouge, est montrée la symétrie orthorhombique de la réflexion du faisceau fondamental et en bleu, la symétrie  $mmm$  de la GSH. Cet article est tiré de l'article [29].

( $T > T^*$ ), car la symétrie est modifiée au changement de phase. On y voit l'augmentation du signal par un facteur deux, ce qui est non négligeable. En revanche, la réflexion directe (en rouge) ne montre pas la même dépendance. La température de transition peut alors être associée au diagramme de phase. À noter toutefois, la variation importante du signal qui semble présente dans ce type de système cristallin. Dans ce travail, des mesures similaires seront appliquées au cristal Nd-LSCO.

Complémentairement à ce dernier article, D. H. Torchinsky et al. supervisés par le professeur D. Hsieh ont publiés un papier expliquant l'élaboration de ce type d'expérience en expliquant les détails relatifs au montage ainsi que son utilisation sur un monocristal de  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$ , un oxyde métallique de transition  $5d$ . La figure 2.11 montre les divers éléments généraux nécessaires à l'analyse de l'anisotropie de la génération d'harmoniques non linéaires. D'abord, un laser pulsé est polarisé par la combinaison d'un polariseur linéaire et d'une lame à retardement. Puis le faisceau incident traverse un réseau de diffraction qui génère deux points. Un des deux est alors bloqué, tandis que

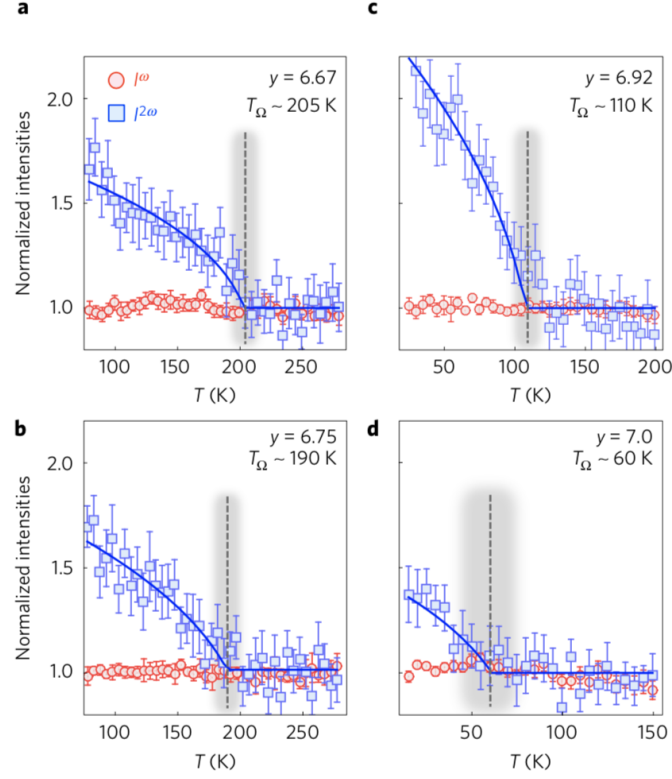


FIGURE 2.10: Brisure de symétrie d'inversion à la transition du pseudogap du  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  (YBCO). Pour différents dopages  $y$ , la transition pseudogap ( $T_\Omega \rightarrow T^*$ ) est déterminée par une modification de l'intensité de GSH (en bleue) associée à un changement dans les tenseurs de susceptibilité non linéaires. L'intensité de la réflexion directe (en rouge) ne montre pas ce changement. La figure provient de l'article [29].

l'autre passe part un filtre polarisant et est dirigé sur l'échantillon qui est placé sous vide dans un cryostat. Ce dernier réfléchit le faisceau fondamental et émet des harmoniques d'ordres supérieurs. Le faisceau d'intérêt est ensuite filtré par un polariseur et par un filtre spectral. Finalement, la combinaison d'un amplificateur à détection synchrone connecté à un ordinateur permet le traitement des données.

### 2.3 Résumé et objectifs

Ce sommaire de littérature a permis de mettre en lumière le cadre conceptuel et expérimental dans lequel ce mémoire s'inscrit. L'approche du diagramme de phase permet d'avoir une vision globale des cuprates, à travers leur phase isolante par des considéra-

tions de valence orbitale et d'interactions électron-électron dans l'hamiltonien. Et puis, il a été question de la phase métallique par la surface de Fermi et des mesures de résistivité avec une dépendance en  $T^2$ , suivi par une discussion sur le dôme supraconducteur et un comparatif avec les supraconducteurs conventionnels répondant à la théorie BCS. Finalement, le pseudogap fut commenté au moyen d'une revue historique des diverses expérimentations authentifiant son existence, par son rôle à la phase supraconductrice à travers deux scénarios proposés et, en dernier lieu, par les caractéristiques de symétrie qui permettent de motiver les aspirations et finalités de cette recherche. Un exemple de dépendance en température de l'intensité de GSH est d'ailleurs présenté.

Ceci permet donc de développer les objectifs à atteindre. Il sera d'abord question de l'élaboration du montage de GSH, traité au chapitre suivant. Le tout sera suivi par une description phénoménologique du signal d'anisotropie attendu, en premier lieu sur un échantillon de GaAs afin d'éprouver les installations et par la suite sur le cristal à l'étude, le Nd-LSCO. L'objectif final est d'obtenir une anisotropie de la GSH liée aux différentes symétries impliquées, associées aux phases distinctes. Une dépendance en température peut alors être établie. Ces résultats théoriques et expérimentaux seront abordés en détail au chapitre cinq et permettront de fonder les premières conclusions.

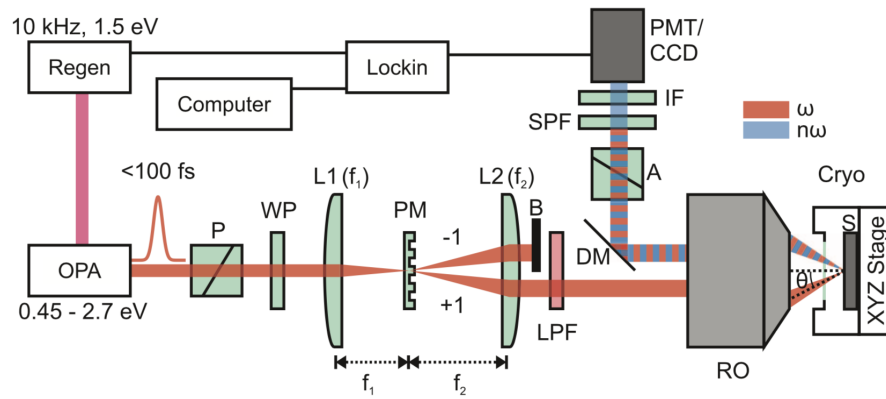


FIGURE 2.11: Montage typique d'anisotropie rotationnelle de génération d'harmonique non linéaire. Un laser pulsé de polarisation incidente ajustable est séparé en deux faisceaux par un élément diffractif, puis dirigé vers l'échantillon immobile. Effectivement, c'est l'ensemble du montage qui tourne autour de l'axe optique pour couvrir l'angle azimutal. Le signal obtenu est mesuré par un tube photomultiplicateur. Les divers éléments composant ce montage sont détaillés dans l'article suivant [30].

## CHAPITRE 3

### CROISSANCE DES CRISTAUX, MONTAGE ET MÉTHODOLOGIE

Ce chapitre pose les bases fondamentales de l'expérience en ce qui a trait au cuprate supraconducteur Nd-LSCO à travers son processus de croissance, sa structure cristalline, ses caractéristiques propres et tout particulièrement, par analyse de rétrodiffusion de Laue. Ensuite, il sera discuté du montage et de la méthodologie employée afin de réaliser les objectifs de l'étude de l'anisotropie de la génération de seconde harmonique. Pour ce faire, chacune des étapes du parcours optiques sera décortiquée et analysée pour finalement pouvoir bâtir une vision globale, mais précise de la recherche effectuée.

#### 3.1 Méthode de transport de solvant par zone de fusion

Cette sous-section se veut une brève description de la méthode de croissance des cristaux de cuprate, qui fût réalisé par M. Kyle Qianli Ma supervisé par M. Bruce Gaulin de l'université McMaster. La technique utilisée est bien décrite dans cette thèse [31] ainsi que dans plusieurs articles de la littérature [32, 33]. La méthode de transport de solvant par zone de fusion (TSZF), illustrée à la figure 3.1, se fait en plusieurs étapes énumérées à travers les paragraphes suivants. Il est toutefois évident que l'utilisation de poudre d'éléments chimiques de haute pureté dans un rapport stoechiométrique précis est nécessaire pour obtenir la réaction désirée. Si la réaction n'est pas complète, alors le cristal obtenu ne sera pas monocristallin et contiendra alors plusieurs phases cristallines difficilement distinguables. L'analyse en est donc compromise.

Un mélange d'oxyde (II) de cuivre ( $\text{CuO}$ ), de carbonate de strontium ( $\text{SrCO}_3$ ) et d'oxyde (III) de lanthane ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) produit le LSCO. Une addition d'oxyde (III) de néodyme ( $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ) permet d'obtenir le Nd-LSCO. Une fois les poudres bien pesées et mélangées dans une boîte à gants sous atmosphère d'Ar pour éviter la réaction des composés avec l'air ambiant, le mélange est calciné à  $950^\circ$  pendant deux jours dans un contenant de céramique. Le produit permet déjà la formation de LSCO, de façon non uniforme. Ce

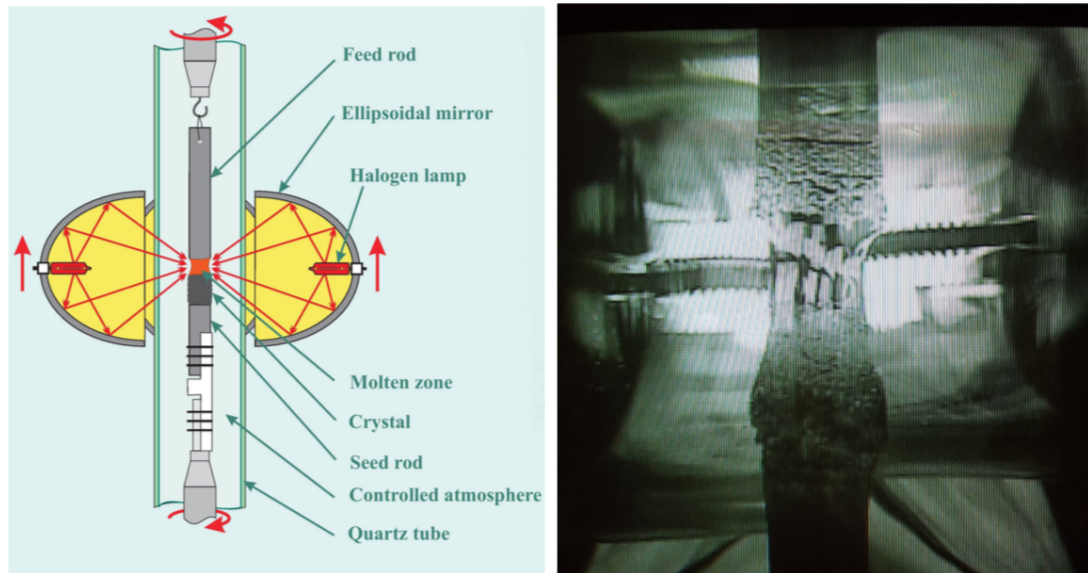


FIGURE 3.1: Illustration de la méthode de transport de solvant par zone de fusion (TSZF), où des tiges sont fusionnées via la radiation de lampes focalisées sur une zone ciblée. La chambre, composée du tube de quartz, est sous atmosphère contrôlée. Cette figure est tirée de [31].

processus est répété plusieurs fois en broyant le résultat pour enlever les inhomogénéités. À noter aussi que la couleur du mélange passera du gris pâle au gris foncé au cours du processus, ce qui est une bonne indication de la production de LSCO. À cette étape, une analyse de diffraction de rayon X devrait être faite pour s'assurer de la composition.

Par la suite, le mélange est scellé puis placé sous vide dans des ballons de silicone cylindriques, d'environ 8 – 10cm de longueur et 0.5cm de diamètre, puis ces derniers sont placés dans une presse hydraulique, les ballons protégeant le mélange de l'eau environnant. Comme l'eau à une faible compressibilité, c'est la poudre qui sera alors bien compacte. Finalement, deux tiges de mêmes compositions seront produites, dont l'une se nommera la tige d'alimentation et l'autre la tige de nucléation. Les tiges passent ainsi une heure dans la presse hydraulique pour, en fin de compte, que leur revêtement de silicone leur soit délicatement retiré. Ensuite, les tiges sont positionnées dans un four vertical pour une dernière calcination à 1100° durant une journée. Cette étape durcit davantage les tiges qui sont maintenant prêtes à être installées dans le four optique.

D'autre part, une troisième tige est nécessaire au bon fonctionnement de la TSZF. Celle-ci agit comme solvant et procure un apport plus important de CuO, avec une composition de 80*mol%* de CuO et 20*mol%* de LSCO. Aussi, de la même manière que les deux autres, elle est cuite et recuite, pressée puis placée dans un four pour une journée. Sa longueur est toutefois réduite, autour de 1 – 2*cm*, alors que le diamètre doit être relativement similaire, puisqu'elle devra être posée sur le dessus de la tige de nucléation.

La dernière étape de ce long processus est la plus cruciale et la plus difficile. Tel que le montre la figure 3.1, la tige d'alimentation (en haut) est suspendue au-dessus de la tige de nucléation (en bas). Sur cette dernière est déposée, au départ, la troisième tige. Sa présence permet d'avoir un point de fusion plus bas, et de fournir une concentration supérieure de CuO. La zone de fusion est positionnée au centre des miroirs, qui peuvent être de différents types, ce qui procure une variété de profils de température en fonction de leur puissance. Les tiges sont montées sur des axes rotatifs pour assurer l'homogénéité de la zone de fusion. De plus, les tiges (ou les miroirs) peuvent effectuer une translation vers le bas (vers le haut) pour permettre la migration de la zone de fusion vers le haut de la tige d'alimentation. La précédente zone de fusion se trouve alors en dehors des miroirs et se refroidira en une phase monocristalline. Il faut donc porter une attention particulière à la vitesse, de translation et de rotation, des tiges afin d'obtenir une zone de fusion de bonnes dimensions. Dans le cas du LSCO, ces vitesses sont d'environ 1*mm/hr* et 30*rpm*, ce qui permet d'avoir un diamètre de zone de fusion d'environ 2/3 de celui des tiges. Pour terminer, la haute température du milieu tend à faire évaporer le Cu de la zone de fusion, ce qui compromet la cristallisation. Alors l'ajout d'une pression d'oxygène à l'atmosphère du tube de quartz permet de contenir ce phénomène.

### 3.2 Cristal de Nd-LSCO

Le composé  $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  (Nd-LSCO) est un cristal dopé en trou par le métal alcalino-terreux Sr, appartenant à la sous-famille du  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  (LSCO), de la famille des cuprates. La structure cristalline est illustrée à la figure 3.2. Cette dernière est composée, telle que sont les cuprates, des couches de  $\text{CuO}_2$  dans le plan *ab*, qui

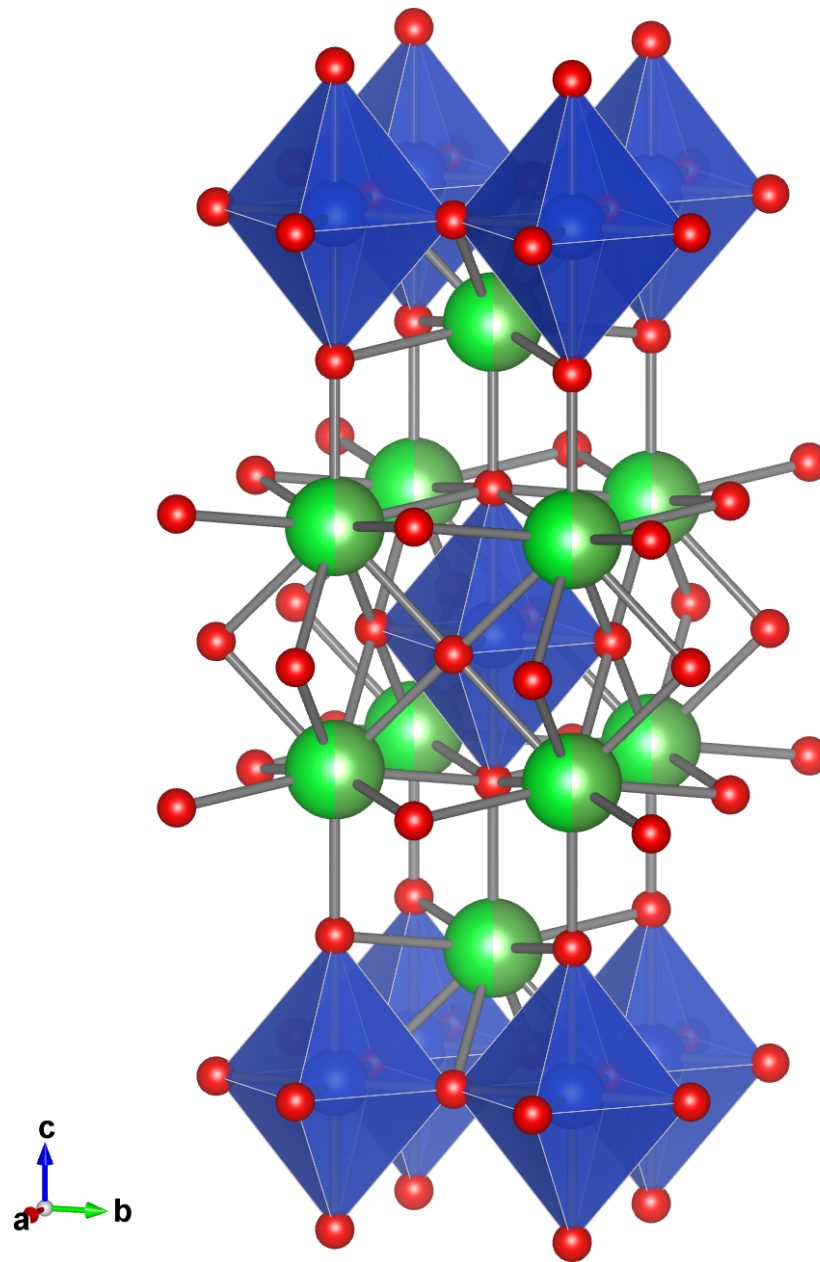


FIGURE 3.2: Structure cristalline de la maille élémentaire du cuprate Nd-LSCO. On y retrouve en vert les atomes de La/Sr/Nd, en bleu le Cu et en rouge l'O. On remarque aussi les plans de  $\text{CuO}_2$  formés par les octaèdres, se trouvant en haut, au milieu et au bas de la structure. Entre ces derniers, les réservoirs de charges isolants contenant les La/Sr/Nd. Cette figure est reconstruite à partir de [34].

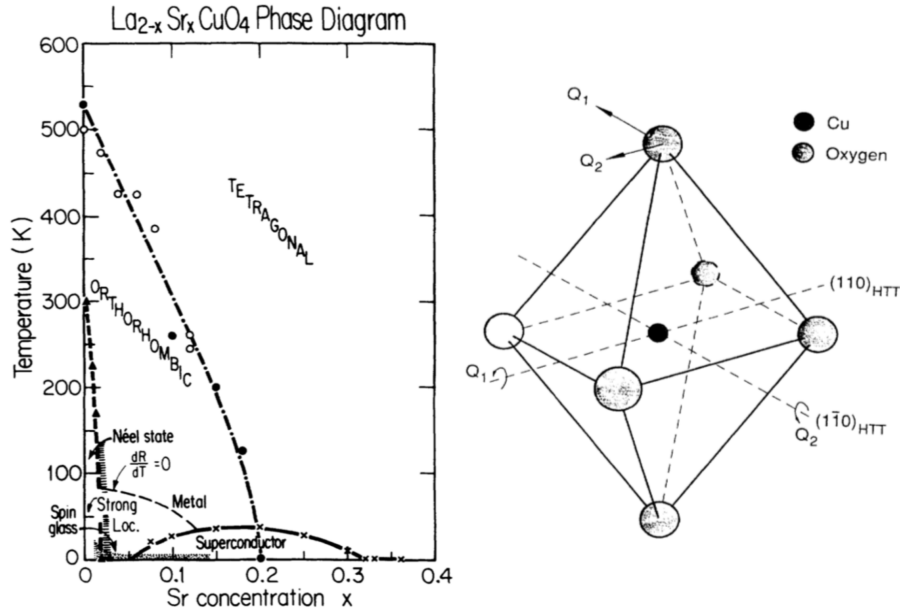


FIGURE 3.3: À gauche, diagramme de phase du LSCO, température en fonction du dopage du Sr. À haute température se trouve la transition structurale tétragonale (HTT) vers orthorhombique (LTO). Le dôme supraconducteur est indiqué dans le bas ainsi que la phase antiferromagnétique (Néel) [35, 36]. À droite, l'octaèdre de CuO<sub>6</sub> accompagné des paramètres d'ordre discutés dans le texte : HTT ( $Q_1 = Q_2 = 0$ ) ; LTO ( $Q_1 \neq 0, Q_2 = 0$  ou  $Q_1 = 0, Q_2 \neq 0$ ) ; *Pccn* ( $Q_1 \neq 0, Q_2 \neq 0, Q_1 \neq Q_2$ ) ; LTT ( $|Q_1| = |Q_2| \neq 0$ ) [37].

forme un carré de Cu intercalé des atomes d'O. Ces couches sont superposées selon l'axe  $c$  et séparées par des régions isolantes de (La,Sr,Nd)O qui agissent comme réservoir de charges. La structure est formée d'octaèdres centrés par les Cu et entourés par les six O situés aux arêtes. Le tout donne deux plans équidistants de CuO<sub>2</sub>, par cellule unitaire. Discutons maintenant des transitions structurales du LSCO pour connaître la disposition du réseau à température ambiante et la distorsion possible des plans de CuO.

L'aspect général du composé LSCO est tétragonal (HTT) ou orthorhombique (LTO) de type pévroskite, tel que le montre la figure 3.3 de gauche, ou l'on observe une transition structurale à haute température. Dans la phase tétragonale, les paramètres de maille tabulés sont de  $a = b = 3.812\text{\AA}$  et  $c = 13.15\text{\AA}$  [36]. Aussi, cet article nous apprend qu'à l'intérieur de la phase orthorhombique, l'octaèdre formé de CuO<sub>6</sub> subit une légère rotation dans la direction (110) d'environ 4°. On se retrouve donc avec une chaîne zigzag dans les liaisons Cu-O des plans CuO<sub>2</sub>, alors que dans le plan basal de l'octaèdre, deux



des atomes d'O sont haussés et les deux autres sont abaissés. Cette rotation est représentée à droite dans la figure 3.3 alors qu'un des paramètres d'ordre,  $Q_1$  ou  $Q_2$ , serait non nul [37]. On obtient ainsi la structure orthorhombique avec de nouveaux paramètres de maille  $a = 5.35\text{\AA}$  et  $b = 5.40\text{\AA}$ , le paramètre  $c$  n'étant pas modifié [36].

La structure électronique du LSCO est comprise d'abord par l'étude de son composé parent, soit le  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  sans apport de Sr, qui doit être à priori électriquement neutre. Puisque le La est dans un état d'oxydation +3 et que l'O est -2, le Cu ( $3d^{10}4s^1$ ) doit donc nécessairement être +2, ce qui implique de lui retirer un électron  $4s$  et un  $3d$ . Il y a donc un trou par atome de Cu compte tenu de sa configuration électronique  $3d^9$ . On devrait donc s'attendre naïvement à ce que le  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  soit un métal. Cependant, il s'avère être un isolant antiferromagnétique (isolant de Mott), dénommé état de Néel sur la figure 3.3. Cela démontre l'importance des corrélations électron-électron dans les cuprates, alors que les trous sont localisés sur les atomes de Cu [36]. Ainsi, il est possible de doper le  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  en substituant des cations  $\text{La}^{3+}$  par des  $\text{Sr}^{2+}$  et de ce fait, d'inclure des trous directement dans les plans  $\text{CuO}_2$  par atome de Sr. On détermine donc le dopage de LSCO en connaissant la concentration  $x$  de Sr.

De cette manière, on peut couvrir l'ensemble des phases des cuprates, simplement en augmentant la concentration de Sr. LSCO est un isolant de Mott antiferromagnétique (AFM) à dopage nul avec une température de Néel de  $T_N = 350\text{K}$  [36]. Toutefois, cette phase disparaît rapidement à un dopage de  $x = 0.02$  pour laisser place à la phase supraconductrice à  $x \simeq 0.055$  qui forme un dôme centré en  $x = 0.16$ , là où le dopage est dit optimal pour une température critique de  $T_c = 39\text{K}$ . Notons que les corrélations à courte portée de la phase AF persistent à dopage plus important (spin glass). Au-delà du dopage maximal de la phase supraconductrice  $x \simeq 0.27$ , on trouve un liquide de Fermi conventionnel, tel que décrit dans le deuxième chapitre.

Maintenant, on peut substituer certain La par des atomes de Nd pour former le composé Nd-LSCO avec une concentration  $\text{Nd}_{0.4}$ . Cette modification ne change pas la valence de notre cristal, conservant ainsi le dopage des plans  $\text{CuO}_2$ . Toutefois, il introduit une transition structurale supplémentaire sur l'octaèdre de  $\text{CuO}_6$  qui subira une rotation le long de la direction (100) ou (010). On aura alors un déplacement de deux atomes

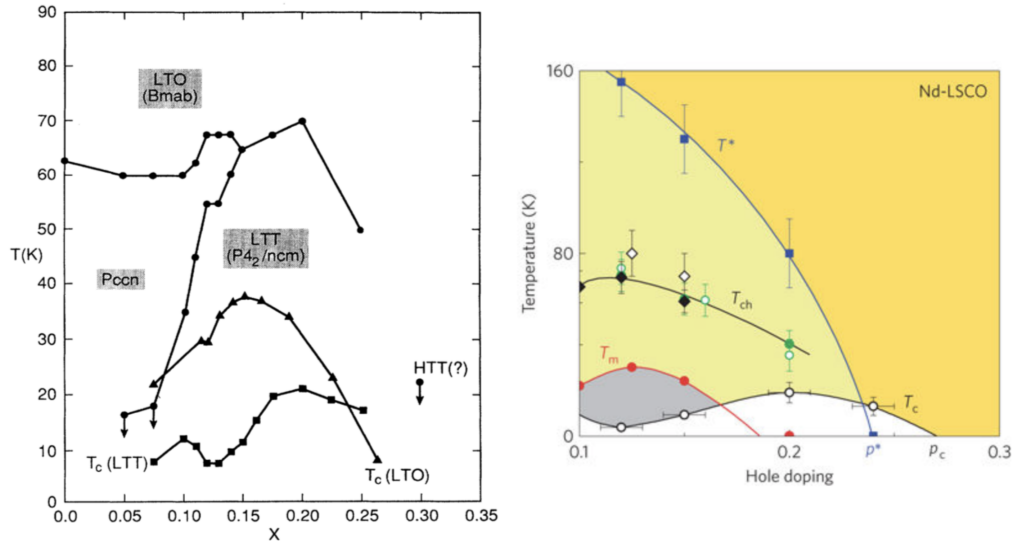


FIGURE 3.4: Diagrammes de phase du Nd-LSCO, température en fonction du dopage. À gauche, le dôme supraconducteur pour le Nd-LSCO (carrés) et le LSCO (triangles). En plus de la transition HTT vers LTO illustrée à la figure 3.3, une transition (cercles) LTO vers LTT (tétragonale à basse température) existe pour le composé dopé en terre rare. À droite, un diagramme de phase plus récent du Nd-LSCO, montrant de nouvelles transitions de phases magnétiques ( $T_{ch}$  et  $T_m$ ) accompagnées des phases pseudogap ( $T^*$ ) et supraconductrice ( $T_c$ ) [37, 5].

du plan basal de l'octaèdre, ce qui entraîne une phase tétragonale en alternance entre les plans orthorhombiques à basse température (LTT). Cet effet présent sous une certaine température est présenté à gauche dans la figure 3.4 par les cercles pleins. On se retrouve avec un octaèdre ayant subi deux rotations  $|Q_1| = |Q_2|$  tel que montré à droite dans la figure 3.3. Il faut donc porter attention au changement de structure au voisinage de ces températures. La figure 3.4 de gauche illustre aussi une diminution de la supraconductivité à  $x = 1/8$  plus marquée pour le Nd-LSCO que pour le LSCO. Plus récemment, un article du groupe de L. Taillefer de l'Université de Sherbrooke [5] offre une vision encore plus complète du diagramme de phase. On y recense, outre la transition pseudogap ( $T^*$ ) et la phase supraconductrice ( $T_c$ ), deux autres phases magnétiques caractérisées par les courbes  $T_{ch}$  et  $T_m$ , soit la figure 3.4 de droite. Au bilan, on peut dire que le Nd-LSCO est un cristal offrant une complexité certaine, qui rendra toute analyse plus ardue. Celui qui sera étudié dans le cadre de ce mémoire possède un dopage de  $x = 0.17$  en Sr.

### 3.3 Caractérisation par rétrodiffusion de Laue

L'étude de la diffusion d'un réseau cristallin nous apprend que seulement certains angles montrent une interférence constructive. La loi régissant ce phénomène est nommée loi de Bragg, qui exprime la périodicité du réseau,

$$n\lambda = 2d \sin \theta, \quad (3.1)$$

où  $n$  est un entier,  $\lambda$  est la longueur d'onde du faisceau incident,  $d$  est la distance entre les plans cristallins et  $2\theta$  est l'angle entre le faisceau incident et celui diffracté. Ce que l'on nomme méthode de Laue réfère à une technique d'imagerie en rayon X basée sur les diffractions de Bragg. Un patron bidimensionnel permet alors de déterminer l'orientation de la structure cristalline ou encore de probables imperfections. Les rayons X ne pénétrant que très peu au-delà de la surface, il s'agit surtout d'une technique limitée à quelques couches cristallines. La figure 3.5 montre le cristal Nd-LSCO ( $x = 0.17$ ) qui a

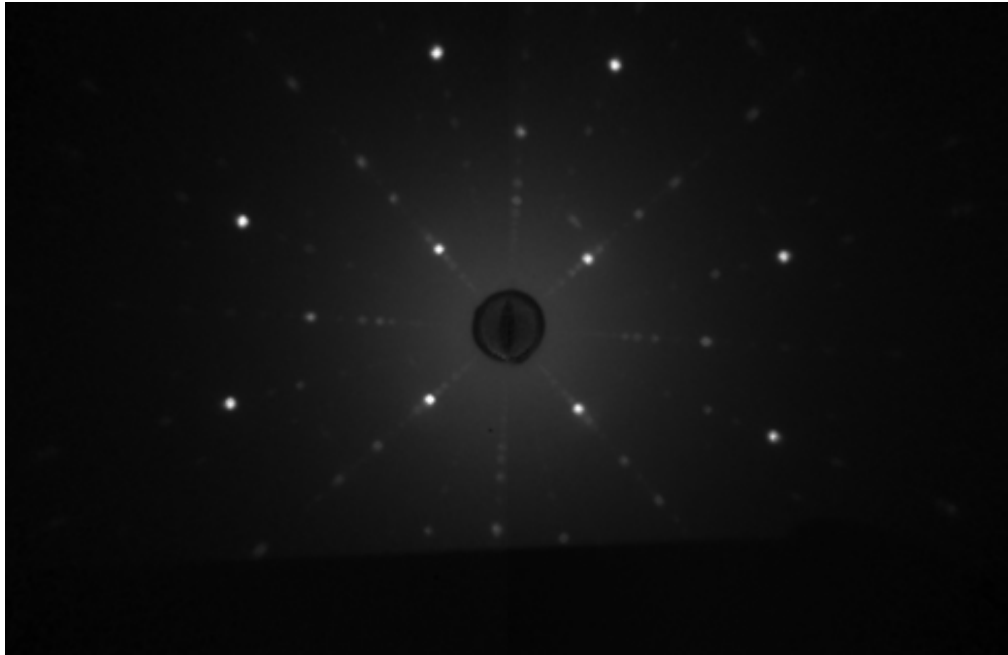


FIGURE 3.5: Patron de rétrodiffusion de Laue du Nd-LSCO ( $x = 0.17$ ). Le cristal est orienté selon l'axe  $c$ . Le bas de l'image est caché par une paroi, ce qui empêche de voir les pics de diffraction.

été orienté selon l'axe  $c$ . Ceci permet d'avoir une surface cristalline représentant le plan  $ab$ . Le patron semble bien symétrique, ce qui garantit un cristal sans trop d'imperfections. De plus, cette structure correspond au groupe d'espace  $I4/mmm$  qui est en accord avec les figures 3.3 et 3.4 à température ambiante, soit la phase orthorhombique LTO.

### 3.4 Montage et méthodologie

La mise en place d'un montage de mesure d'anisotropie de la GSH n'est pas une mince à faire. Plusieurs considérations sont nécessaires pour s'assurer de la validité des résultats subséquents. L'ensemble du montage est illustré à la figure 3.6. Ce dernier est composé de plusieurs sous-sections qui seront décortiquées une à la suite des autres suivant le trajet optique de la lumière. L'objectif final étant de pouvoir exciter le cristal de Nd-LSCO avec un laser ( $800nm$ ) polarisé linéairement en  $s$  ou  $p$ , soit perpendiculaire ou parallèle au plan d'incidence formé par le faisceau incident et celui réfléchi, avec un certain angle azimutal incident et variable sur l'échantillon, pour ensuite en récolter l'intensité de la GSH, en terme de ces mêmes polarisations linéaires, indépendamment de celle incidente sur l'échantillon. Débutons par discuter du laser lui-même.

#### 3.4.1 Dimensions et puissance du faisceau incident

Le laser *Ti : S Astrella* de la compagnie Coherent utilisé pour cette expérience fournit un faisceau gaussien à  $800nm$  pulsé à une fréquence de  $1kHz$ , avec une largeur de pulses de  $30fs$ . L'énergie de  $7mJ$  par pulse fournit au laser une puissance moyenne d'environ  $6W$ . Quant au facteur de qualité, il est de  $M^2 < 1.25$ . La figure 3.7 de gauche montre le profil spatial du faisceau à la sortie, avec une dimension de  $11mm$  de diamètre. On définit la demi-largeur d'un faisceau gaussien  $\Omega(z)$  par,

$$\Omega(z) = \Omega_0 \sqrt{1 + \left( \frac{z - z_0}{z_R} \right)^2}, \quad \text{avec} \quad z_R = \frac{\pi \Omega_0^2}{\lambda}, \quad (3.2)$$

où  $\Omega_0$  est la demi-largeur minimale du faisceau. Les paramètres  $z$  et  $z_0$  représentent les dimensions axiales tandis que  $z_R$  est appelé le paramètre confocal. Ce dernier correspond à la distance pour laquelle la largeur du faisceau a augmentée d'un facteur  $\sqrt{2}$ .

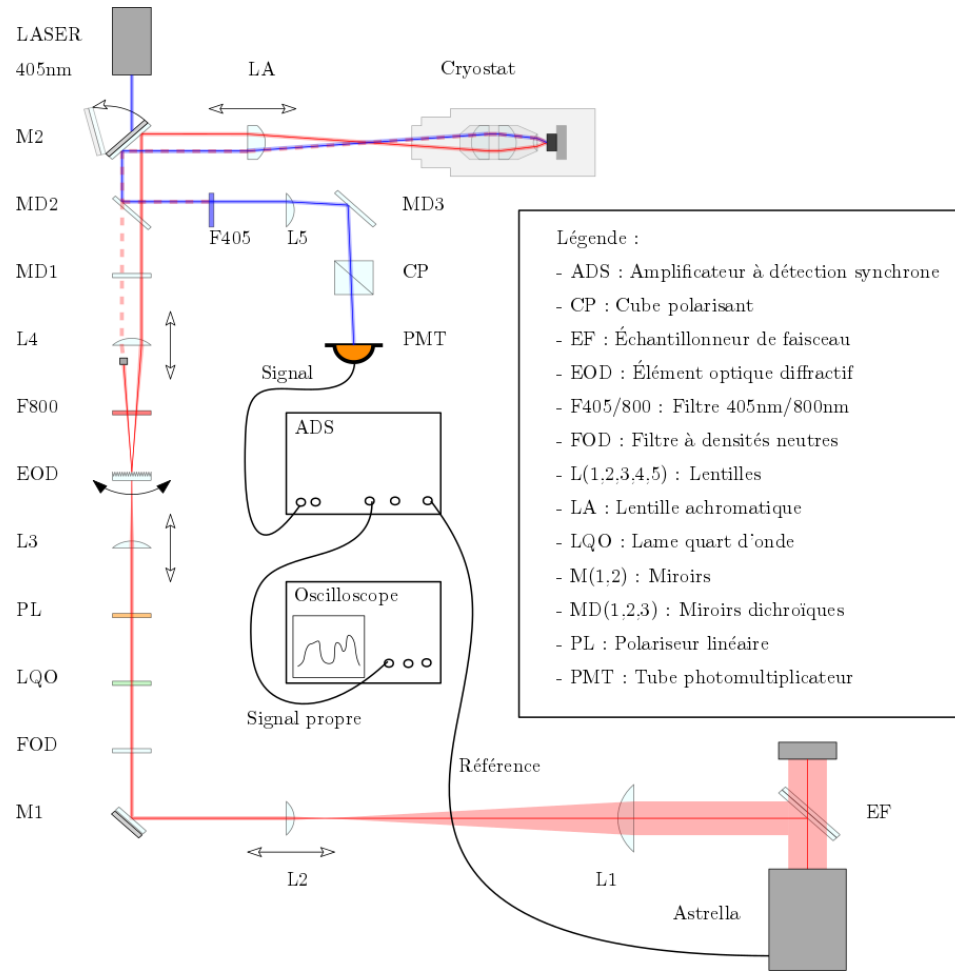


FIGURE 3.6: Schématisation du montage de l'expérience de GSH. Un laser (Astrella 800nm) est d'abord envoyé sur un échantillonneur de faisceau (EF) pour réduire sa puissance, puis à travers un télescope (L1/L2) pour ajuster son diamètre. Le faisceau est redirigé dans une ligne contenant un filtre optique à densités neutres (FOD) suivi par la combinaison d'une lame quart d'onde (LQO) et d'un polariseur linéaire (PL) pour ajuster la polarisation incidente. Par la suite, une lentille (L3) focalise le faisceau sur un élément optique diffractif (EOD) qui produit deux ordres de diffraction. Cet EOD est monté sur une monture rotative pour tourner autour de l'axe de propagation optique. Un des deux ordres de diffraction est bloqué tandis que l'autre traverse un filtre passe-bande  $800 \pm 10\text{nm}$  (F800) et est collimé par une lentille (L4). Enfin, le faisceau passe par une série de miroirs dichroïques (MD1/MD2) pour neutraliser les effets de puissance pour différentes polarisations. Le tout est alors focalisé par une lentille achromatique (LA) dans le cryostat. La seconde harmonique produite est alors redirigée par MD2/MD3, en franchissant au passage un filtre passe-bande  $405 \pm 10\text{nm}$  (F405), une lentille (L5) et un cube polarisant (CP). Le signal est récolté via un tube photomultiplicateur (PMT) et est analysé par la combinaison d'un amplificateur à détection synchrone et d'un oscilloscope. Un autre laser (405nm) est utilisé à des fins d'alignement des différents optiques.

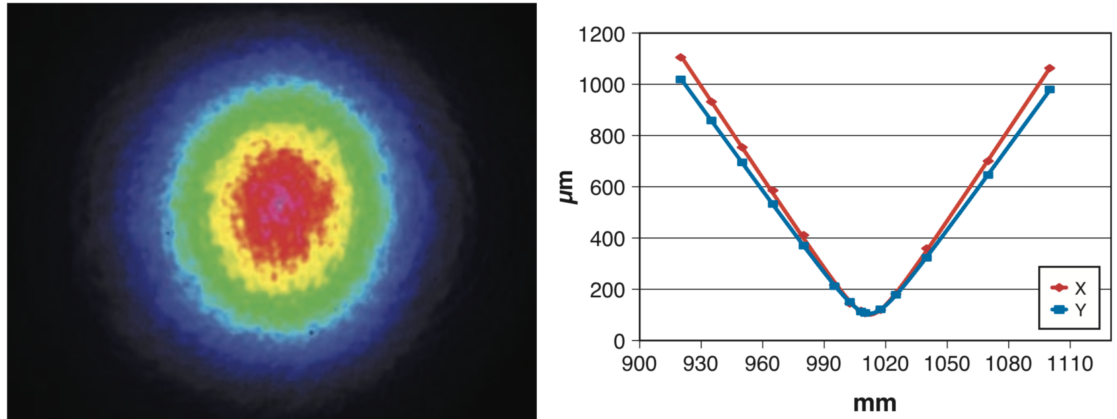


FIGURE 3.7: À gauche, une image illustrant le profil spatial gaussien du laser fournit par Coherent. À droite, la demi-largeur du faisceau gaussien (ordonnée) en fonction d'une distance arbitraire (abscisse), selon le fabricant Coherent, pour les différents profils axiaux du laser. Une dimension minimale d'environ  $100\mu m$  de rayon peut être obtenue.

De l'équation (3.2), et d'après la figure 3.7 de droite fournie par Coherent, on détermine que la demi-largeur minimale est sensiblement de  $100\mu m$ . Cela signifie que le faisceau ne pourra pas être focalisé davantage et nous donne une borne minimale de dimension pour la taille du point incident sur l'échantillon. Malgré ces considérations, le faisceau incident à la sortie du laser étant trop large, il faudra user d'un télescope pour le faire voyager à travers les éléments optiques de plus petites dimensions.

L'usage d'un télescope dans de telles conditions de puissance fait intervenir plusieurs problèmes. Outre les effets sonores qui sont dérangeants, il faut porter une attention particulière au phénomène d'autofocalisation de la lumière qui génère un plasma et une production de lumière blanche dans l'axe de propagation. Cet effet est un processus applicable au faisceau intense. Si l'on assume que l'indice de réfraction du milieu de propagation est positif, alors le laser induira un changement d'indice de réfraction supérieur au centre du faisceau qu'aux extrémités, ce qui agit comme une lentille convergente et produit l'autofocalisation. De manière plus générale, le faisceau modifie sa propre propagation par la réponse non linéaire d'un milieu. Malheureusement, ce processus ne peut être évité. Toutefois, il peut être amoindri avec une diminution de la puissance du laser, produisant ainsi moins d'effet sonore et une lumière blanche moins importante.

Pour ce faire, un échantillonneur de faisceau (EF) est une manière pratique de contrôler la puissance. Il s'agit donc du premier élément optique que le faisceau croquera dans le montage. Utilisant les propriétés de réflexion des lois de Fresnel, cette optique permettra d'obtenir qu'un faible pourcentage de la puissance incidente. Selon l'angle d'incidence sur l'optique, la figure 3.8 fournie par le fabricant ThorLabs, montre ce pourcentage de réflectance selon la polarisation incidente. Comme le laser est initialement en polarisation  $p$ , on peut obtenir une variété de puissance, jusqu'à minimalement 1% de la puissance initiale. Ainsi, 5% de la puissance est utilisée et le faisceau traverse un télescope pour réduire son diamètre à environ  $1\text{mm}$ . Par la suite, un filtre optique à densités neutres (FOD) est employé pour davantage de précision sur la puissance. Considérons maintenant la modification de la polarisation incidente.

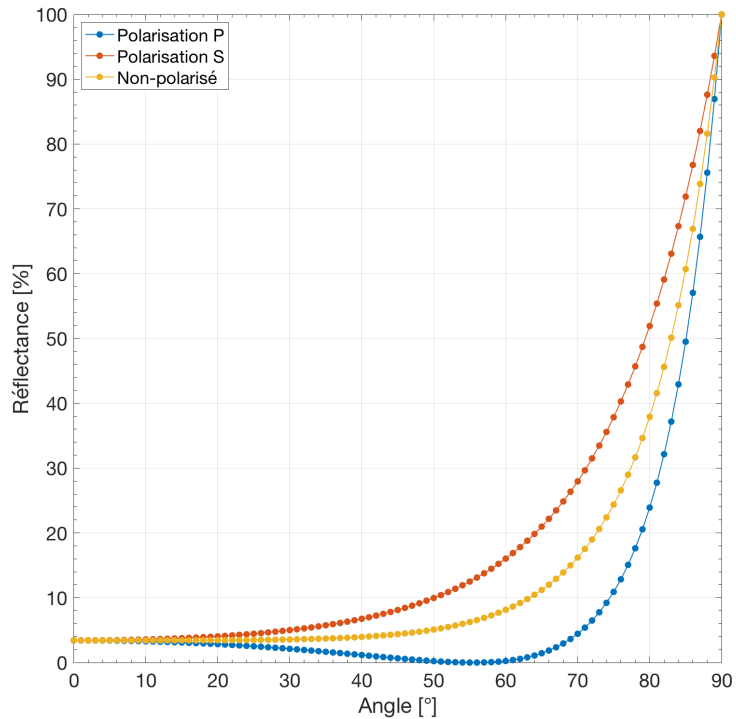


FIGURE 3.8: Pourcentage de réflectance en fonction de l'angle d'incidence de l'échantillonneur de faisceau pour différentes polarisations. Ces données sont fournies par le fabricant ThorLabs.

### 3.4.2 Polarisation incidente

Telle que mentionnée plutôt, la polarisation incidente du laser est parallèle avec le plan d'incidence, soit  $p$ . Afin de pouvoir sélectionner une polarisation particulière incidente sur l'échantillon, une combinaison de lames retardatrices doit être implémentée au montage. D'abord, par une lame quart d'onde (LQO) positionnée à un angle bien défini, on obtient une polarisation circulaire. Ensuite, un polariseur linéaire (PL) pourra permettre le choix d'une polarisation linéaire à l'échantillon. Une polarisation circulaire est atteinte lorsque la LQO est à  $45^\circ$  de la polarisation incidente du laser. Bien évidemment, le résultat sera le même à des intervalles de  $90^\circ$  sur la LQO. On doit donc placer cet élément optique sur une monture rotative de précision micrométrique, étant donné que cet angle influe beaucoup la qualité de la polarisation circulaire.

Pour caractériser la polarisation circulaire, une simple observation est nécessaire. Notre polarisation sera circulaire si émane du PL placé à la suite, une puissance équivalente et ce, peu importe l'angle du PL. Cette constatation est illustrée à la figure 3.9, qui représente l'intensité du signal en fonction de l'angle du polariseur linéaire pour différents angles de la LQO. On constate que l'on obtient bel et bien une invariance en puissance lorsqu'on diminue l'angle vers  $301^\circ$ . Cette démonstration a pour objectif d'éliminer la variation en puissance de la polarisation incidente à l'échantillon,  $s$  ou  $p$ , ainsi l'intensité du signal de GSH ne sera pas dépendante de la polarisation a priori envoyée. La prochaine étape concerne l'élément optique diffractif (EOD) qui permet d'avoir un faisceau hors de l'axe de propagation optique central.

### 3.4.3 Élément optique diffractif

L'élément optique diffractif (EOD) provient de la compagnie Holo/Or (DS-033-800-Y-A). Il est conçu pour être non polarisant et pour produire une ligne unidimensionnelle d'ordres de diffraction avec un angle de séparation de  $\alpha = 7.65^\circ$ , tel que le montre la figure 3.10. Seulement le premier ordre de diffraction est de grande intensité par rapport aux autres d'intensité moindre. Il n'est pas primordial d'être centré sur l'EOD pour obtenir ce patron, mais l'axe de propagation du faisceau doit obligatoirement être per-



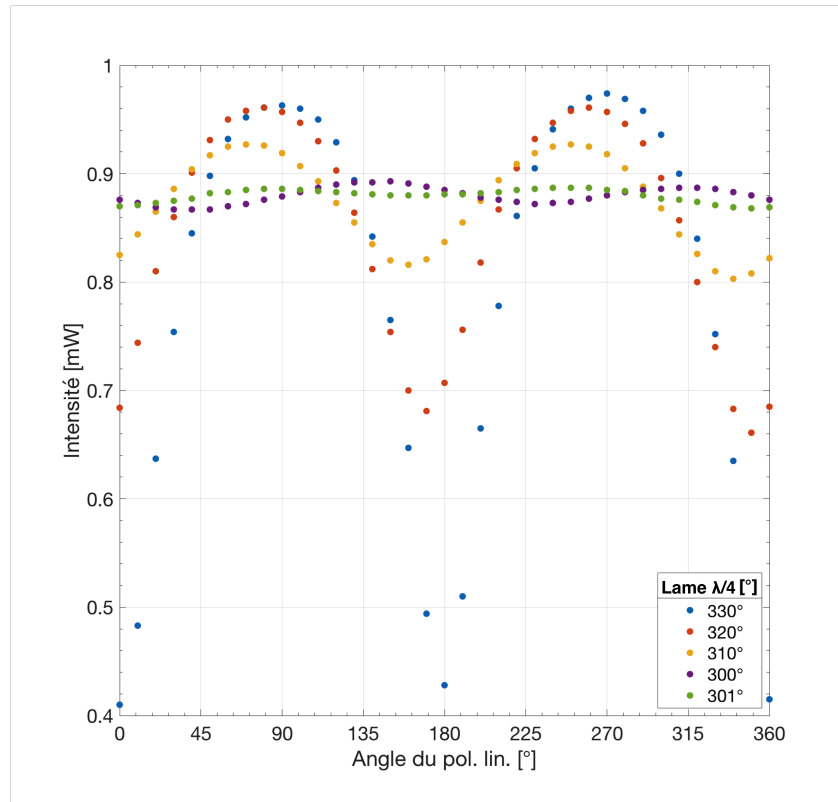


FIGURE 3.9: Variation de l'intensité du faisceau en fonction de l'angle du polariseur linéaire pour différents angles de lame quart d'onde. L'incertitude est de la dimension des points. On obtient une polarisation circulaire lorsque l'intensité du signal est indépendante de l'angle du polariseur linéaire, soit approximativement  $301^\circ$ .

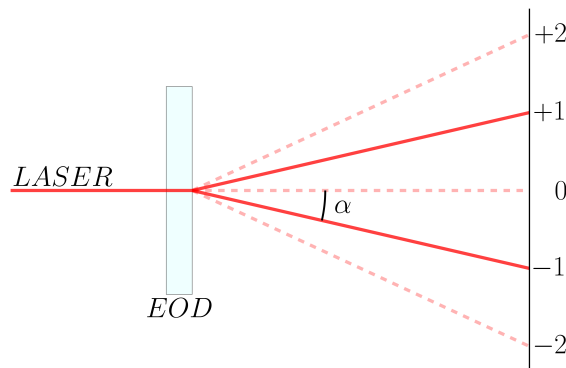


FIGURE 3.10: Schématisation de l'élément optique diffractif (EOD), où le faisceau laser est subdivisé en un patron unidimensionnel, avec deux ordres de diffraction plus intenses et d'autres d'intensité moindre. L'angle de séparation est de  $\alpha = 7.65^\circ$ .

pendiculaire au plan formé par l'EOD, sinon les faisceaux divergeront l'un par rapport à l'autre. D'autre part, il est nécessaire d'utiliser une lentille convergente pour focaliser le faisceau incident sur l'EOD afin d'obtenir des faisceaux plus fins à grandes distances de l'optique. Autrement, ces derniers divergent rapidement et il est plus difficile d'en contrôler leur intensité et leur forme. Le rôle de cet élément optique réside dans la décentralisation du faisceau incident par rapport à l'axe de propagation. Cela permet, à l'aide d'une lentille convergente, d'obtenir un angle d'incidence par rapport au plan cristallin de l'échantillon. Malgré qu'il soit effectivement bien connu que la GSH en transmission est maximisée lorsque le processus se produit en accord de phase, ce n'est pas la raison ici puisque la GSH sera produite en réflexion et que le milieu ne montre pas, de toute façon, de dispersion chromatique. D'autre part, l'EOD est installé sur une monture rotative, ce qui permet de contrôler l'angle azimutal à l'échantillon. La suite du trajet optique fait intervenir un miroir dichroïque (MD) pour pouvoir séparer la GSH de la réflexion directe de la longueur d'onde fondamentale. Toutefois, pour des considérations d'invariance de puissance pour les différentes paires de polarisations (incidente et analysée), une combinaison de miroirs dichroïques est nécessaire.

### 3.4.4 Combinaison de miroirs dichroïques

L'idée provient directement de l'article J. W. Harter et al. [38] qui traite le problème de la dépendance en puissance de la transmission d'un miroir dichroïque (MD) en fonction de la polarisation linéaire incidente. Dans le cadre de cette expérience, il est nécessaire d'avoir une puissance constante à l'échantillon, peu importe la polarisation sélectionnée. Toutefois, la figure 3.11, qui montre la transmission en longueur d'onde des MD utilisés, illustre bel et bien cette situation inverse. On constate que la polarisation  $p$  est transmise avec un plus grand pourcentage que celle polarisée  $s$  pour  $800nm$ , par exemple. Pour contrer cet effet, on positionne une paire de MD, l'un tourné de  $90^\circ$  par rapport à l'autre, de façon à contrebalancer les facteurs d'atténuation de chacune des polarisations. La figure 3.12(a) montre les miroirs dichroïques placés de telle manière que le faisceau soit incident avec un angle de  $45^\circ$ , mais dont l'axe de rotation de chacun des miroirs est perpendiculaire à l'autre. En fonction de l'angle azimutal  $\phi$ , la déviation de

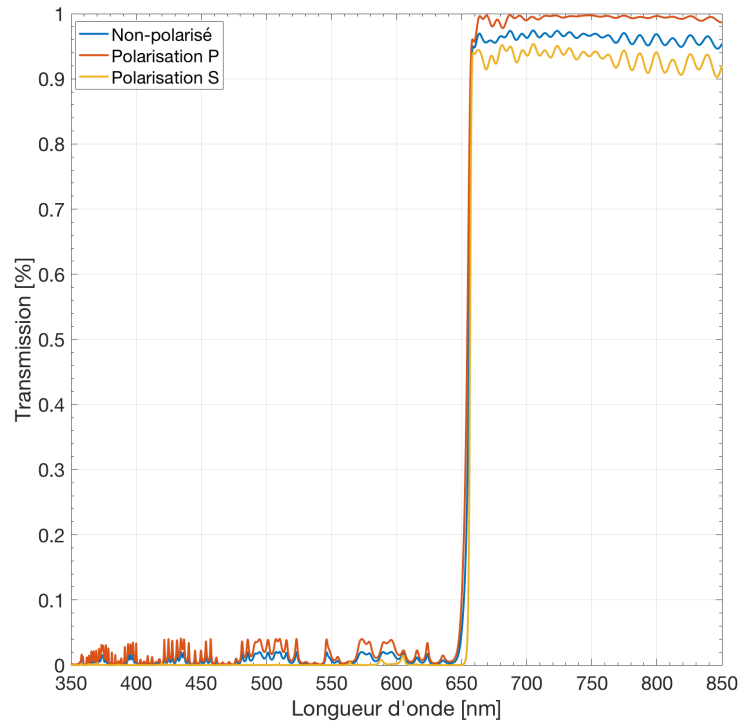


FIGURE 3.11: Pourcentage de transmission en fonction de la longueur d'onde incidente des miroirs dichroïques pour différentes polarisations incidentes avec un angle d'incidence de  $45^\circ$ . Les données sont fournies par le fabriquant Semrock (Di02-R635-25x36).

la puissance transmise est illustrée aux figures 3.12(b) et 3.12(c) de façon indépendante pour chacun des deux MD. L'effet combiné est la somme de ces derniers et est montré en 3.12(d). On obtient une indépendance en puissance, peu importe la polarisation linéaire incidente. En somme, la puissance, la polarisation et la direction du faisceau incident sont contrôlées, ce qui permet maintenant de discuter de la géométrie expérimentale à l'échantillon qui est placé à l'envers (face vers la table optique) dans le cryostat.

### 3.4.5 Géométrie expérimentale

La figure 3.13 illustre le schéma de l'expérience du point de vue de l'échantillon. Une fois les miroirs dichroïques traversés, une lentille achromatique (LA) focalise le faisceau dans le microscope du cryostat. Cela permet d'obtenir un angle d'incidence autour de

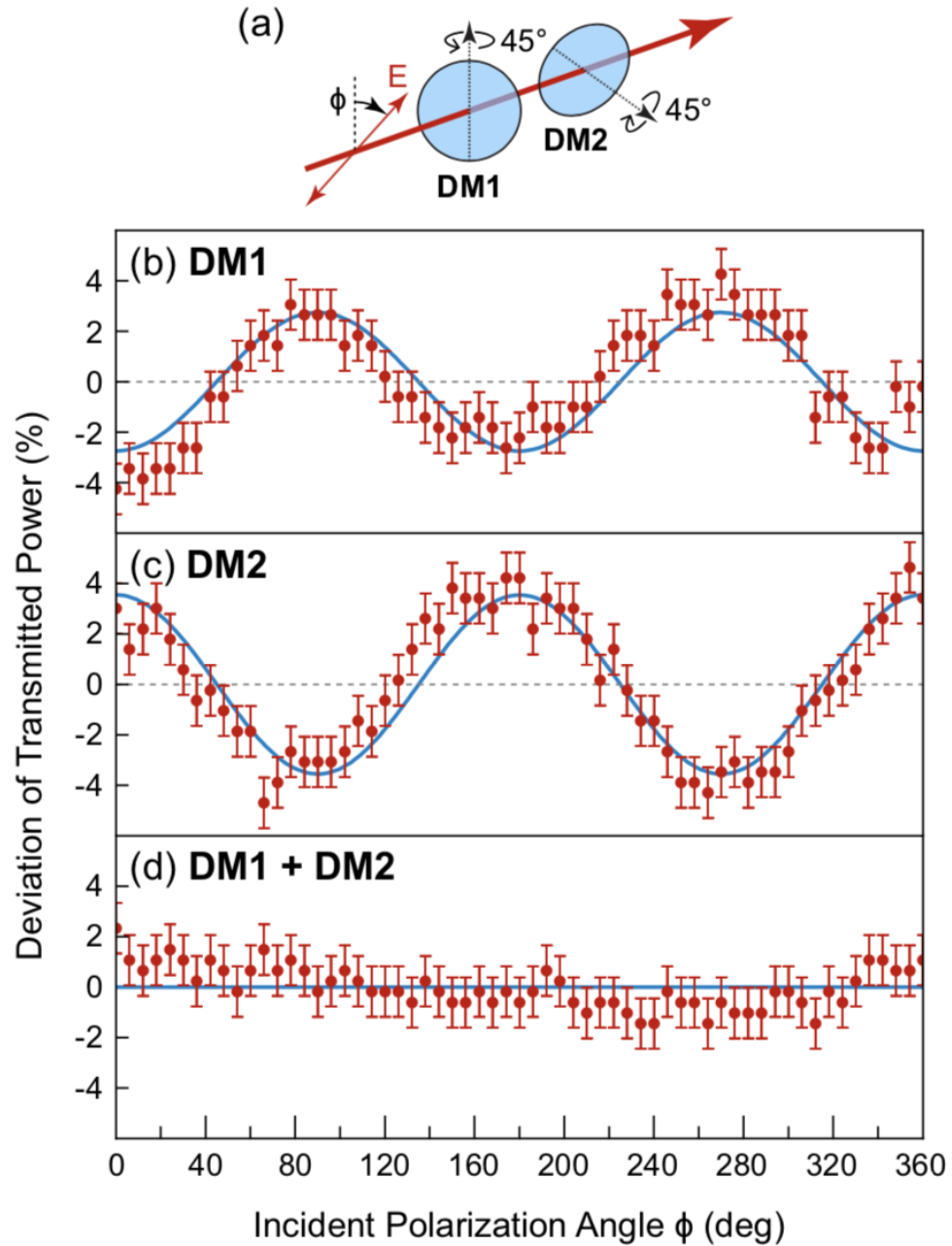


FIGURE 3.12: (a) Illustration de la combinaison d'une paire de miroirs dichroïques (MD) et la déviation de la puissance transmise (b) uniquement pour le premier MD, (c) le second seul et (d) la combinaison des deux MD en fonction de l'angle azimutal  $\phi$ . [38]

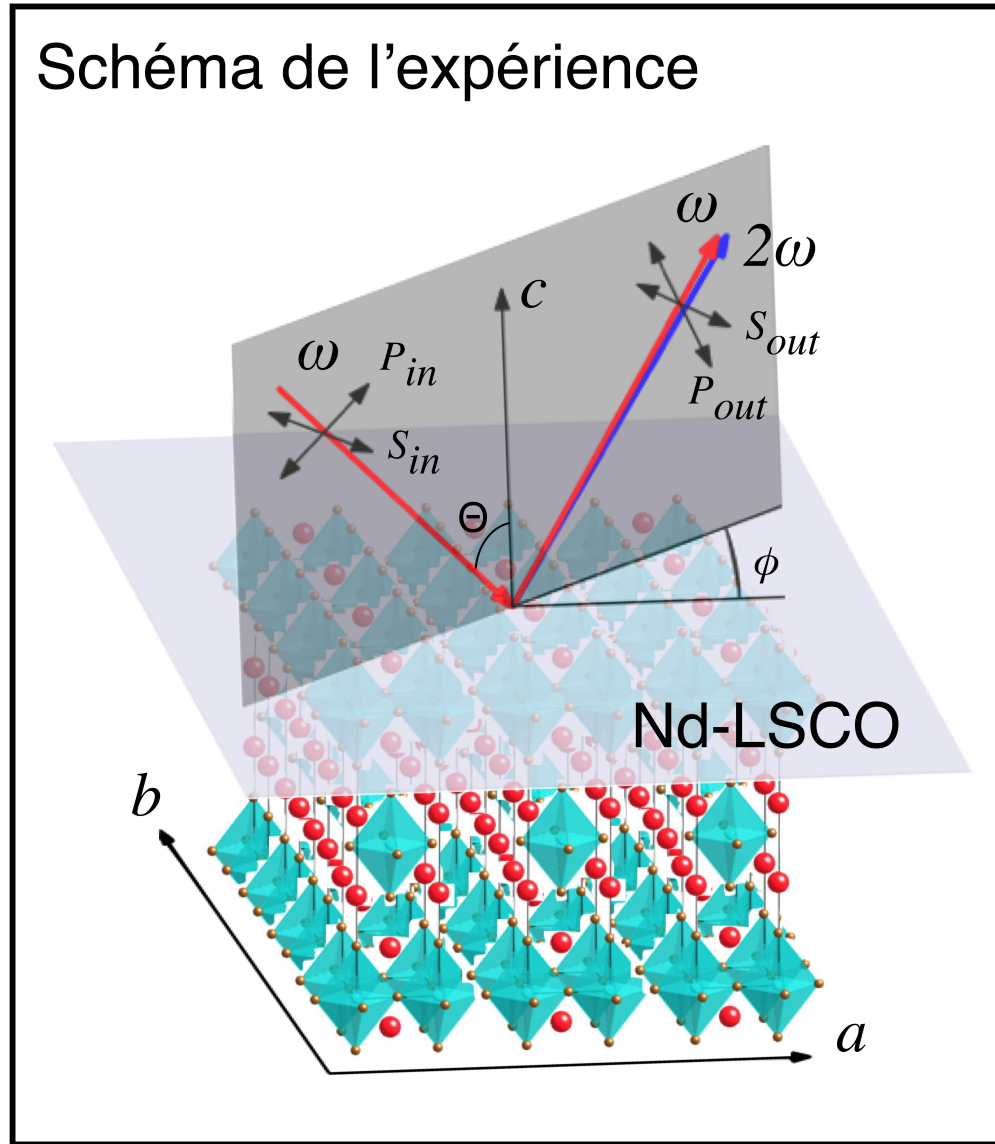


FIGURE 3.13: Géométrie de l'expérience du point de vue de l'échantillon. Le faisceau incident avec un angle  $\theta$  et une certaine polarisation est réfléchi à la surface et sur les plans cristallins sous-jacents. La GSH est produite dans le même axe que la réflexion du faisceau incident. Grâce à l'EOD rotatif, l'angle azimutal  $\phi$  peut être modifié pour analyser l'anisotropie du signal. La rétrodiffusion de Laue nous assure de l'orientation des axes cristallins. Cette figure est partiellement tirée de L. Zhao et al.[29]

$\theta = 70^\circ$  sur l'échantillon (voir section 4.4). La GSH produite sera dans le même axe que la réflexion du faisceau incident. La rotation de l'EOD permet aussi d'obtenir une variété d'angles azimutaux  $\phi$ . Enfin, l'orientation du cristal est assurée par la rétrodiffusion de Laue. Le Nd-LSCO est donc positionné avec l'axe  $c$  parallèle au plan d'incidence. Le porte-échantillon, illustré à la figure 3.14, étant placé sur trois piézoélectriques ( $x, y, z$ ), il est donc possible d'ajuster l'échantillon avec le laser. Le cryostat nous permet d'atteindre une température minimale d'environ  $5 \pm 1 K$  et une pression de l'ordre de  $10^{-7} mbar$ .

### 3.4.6 Extraction et polarisation de la génération de seconde harmonique

La GSH qui revient de l'échantillon est d'abord réfléchi sur le deuxième MD. Elle est donc dirigée dans le bras vers le détecteur. De la même manière et pour la même raison que pour le faisceau à  $800nm$ , la GSH croisera un couple de MD pour éviter une variation en puissance selon sa polarisation. Aussi, comme les MD réfléchissent un faible pourcentage du  $800nm$ , l'addition d'un filtre passe-bande  $405 \pm 10nm$  est nécessaire. Finalement, la polarisation linéaire de la GSH est sélectionnée par un cube polarisant (CP) qui transmet et réfléchit,  $s$  et  $p$ , respectivement. La rotation de ce cube permet de choisir la polarisation désirée. Le choix d'un CP par opposition à un polariseur linéaire réside dans sa composition de N-SF1 qui procure une plus haute transmission du  $400nm$ , alors qu'un PL normal est habituellement conçu sur un substrat de N-BK7.

### 3.4.7 Analyse du signal

La GSH est récoltée par un tube photomultiplicateur Hamamatsu (R943-02) composé d'une photocathode de GaAs et de dix dynodes. Ce détecteur possède une réponse spectrale entre  $160nm$  et  $930nm$  et un compte de photon noir très faible, ce qui en fait un candidat idéal pour des mesures de faible intensité. De plus, selon le manufacturier, le temps nécessaire pour l'accumulation d'un pulse sur l'anode est de  $3ns$  et le temps de transit des électrons est de  $23ns$ , ce qui est beaucoup plus rapide que la pulsation du laser lui-même, qui est d'un peu moins de  $1ms$  entre les pulses. On peut donc dire que le signal reçu équivaut temporellement à chacun des pulses indépendamment, le courant

électrique obtenu ayant le temps d'être analysé avant que le prochain pulse revienne de l'échantillon. Ceci permet aussi d'utiliser un amplificateur à détection synchrone (ADS) pour sélectionner la partie du signal ayant la même fréquence de pulsation que le laser lui-même. On s'affranchit alors du bruit ambiant. Pour améliorer la stabilité du signal, il est aussi pertinent de prendre un filtre passe-bande sur l'ADS avec une pente très abrupte ( $24dB$ ) et une mesure moyennée sur un grand nombre de pulses, typiquement sur  $1s$ , ce qui correspond à mille pulses. Ce signal peut alors être analysé temporellement par un oscilloscope. En effet, en tournant manuellement la monture de l'EOD, on peut observer l'évolution du signal sur l'oscilloscope et constater en temps réel l'anisotropie angulaire tout en enregistrant les données. Toutefois, le signal montre de légères oscillations à angle fixe qui doivent être prises en compte dans l'analyse subséquente des spectres d'anisotropie de la GSH et de dépendance en température. On parle en moyenne d'une variation d'environ 10% d'amplitude, selon les paramètres discutés plutôt. Le chapitre suivant traite des aspects théoriques de cette expérience, de la susceptibilité non linéaire et du modèle phénoménologique utilisé pour l'analyse des résultats.

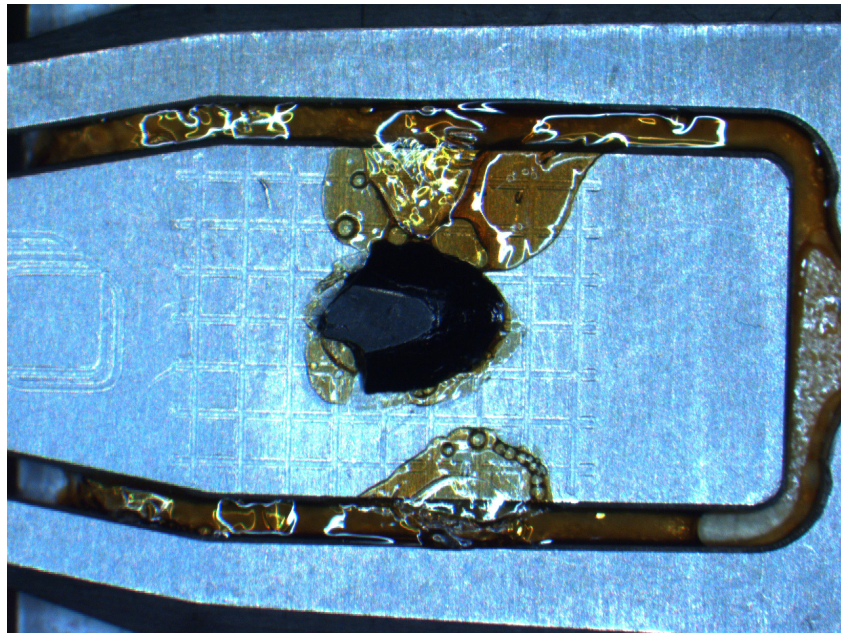


FIGURE 3.14: Échantillon de Nd-LSCO ( $x = 0.17$ ) sur son porte-échantillon. La facette est selon le plan  $ab$  et chaque carré du porte-échantillon équivaut à  $1mm^2$ .

## CHAPITRE 4

### OPTIQUE NON LINÉAIRE ET TRAITEMENT PHÉNOMÉNOLOGIQUE DE LA GÉNÉRATION DE SECONDE HARMONIQUE

De manière élémentaire, il est intéressant de se demander quel est l'effet d'un champ électrique sur un milieu globalement neutre. On pourrait penser que sa neutralité empêche toute interaction, mais cette hypothèse serait fausse. En effet, un milieu macroscopiquement neutre n'est plus lorsque l'on regarde seulement un atome possédant un noyau chargé positivement et des nuages électroniques négatifs autour. Il se crée alors, par l'influence du champ induit, un mouvement qui pousse le noyau dans un sens et les électrons dans l'autre. Un champ trop important conduirait à l'ionisation du milieu, séparant les charges. Pour des champs moins forts, un équilibre s'établit entre le nuage d'électrons et le noyau, créant ainsi un moment dipolaire. On définit alors la polarisation linéaire comme étant le moment dipolaire électrique par unité de volume. [39]

#### 4.1 Optique non linéaire

Classiquement, la polarisation induite dans un milieu qui dépend linéairement de l'amplitude du champ électrique appliqué  $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ , peut être décrite par la relation suivante, pourvu qu'elle ne soit pas trop grande,  $\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = \epsilon_0 \chi^{(1)} \mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ , où la constante de proportionnalité  $\chi^{(1)}$  est la susceptibilité électrique linéaire qui dépend de la nature macroscopique du milieu. De manière plus générale, l'optique non linéaire est une conséquence de la modification des propriétés optiques d'un matériau par l'interaction d'une lumière assez puissante, tel un laser. De tels effets font intervenir des réponses optiques d'ordres supérieurs (non linéaires) et les interactions des champs électromagnétiques avec la matière sont gouvernées par les équations de Maxwell,

$$\begin{aligned} (a) \quad \nabla \cdot \mathbf{D}(\mathbf{r}, t) &= \rho, & (c) \quad \nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) &= -\frac{\partial \mathbf{B}(\mathbf{r}, t)}{\partial t}, \\ (b) \quad \nabla \cdot \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) &= 0, & (d) \quad \nabla \times \mathbf{H}(\mathbf{r}, t) &= \frac{\partial \mathbf{D}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \mathbf{J}(\mathbf{r}, t), \end{aligned} \tag{4.1}$$



avec l'induction magnétique  $\mathbf{B}(\mathbf{r}, t)$ , la densité de courant  $\mathbf{J}(\mathbf{r}, t)$  et les charges libres  $\rho$ . L'induction électrique  $\mathbf{D}(\mathbf{r}, t)$  et le champ magnétique  $\mathbf{H}(\mathbf{r}, t)$  s'écrivent par définition,

$$(a) \quad \mathbf{D}(\mathbf{r}, t) = \varepsilon_0 \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) + \mathbf{P}(\mathbf{r}, t), \quad (b) \quad \mathbf{H}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{\mu_0} \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) - \mathbf{M}(\mathbf{r}, t), \quad (4.2)$$

où  $\mathbf{M}(\mathbf{r}, t)$  est la magnétisation, l'homologue magnétique de la polarisation, soit le moment dipolaire magnétique par unité de volume. La dérivation de l'équation d'onde optique est obtenue en prenant le rotationnel l'équation (4.1c). Ensuite, en inversant la dérivée spatiale et temporelle du terme de gauche puis en utilisant  $\nabla \times \mathbf{H}(\mathbf{r}, t)$  sans densité de courant,  $\mathbf{J}(\mathbf{r}, t) = 0$ , et en posant que le milieu est non ferromagnétique,  $\mathbf{M}(\mathbf{r}, t) = 0$ , on peut alors remplacer  $\nabla \times \mathbf{B}(\mathbf{r}, t)$  par  $\mu_0 [\partial \mathbf{D}(\mathbf{r}, t) / \partial t]$  et ainsi obtenir la description générale de la propagation des ondes dans un milieu non linéaire, avec  $\varepsilon_0 = 1/(\mu_0 c^2)$ ,

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = -\frac{1}{\varepsilon_0 c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{P}(\mathbf{r}, t). \quad (4.3)$$

Cette équation différentielle possède des solutions pour les champs  $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$  et  $\mathbf{P}(\mathbf{r}, t)$  sous la forme d'une somme discrète d'ondes planes, une somme sur un nombre de fréquences,

$$(a) \quad \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \sum_n' \mathbf{E}_n(\mathbf{r}, t) = \sum_n' \mathbf{E}_n(\mathbf{r}) e^{-i\omega_n t} + c.c = \sum_n \mathbf{E}(\omega_n) e^{i(\mathbf{k}_n \cdot \mathbf{r} - \omega_n t)},$$

$$(b) \quad \mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = \sum_n' \mathbf{P}_n(\mathbf{r}, t) = \sum_n' \mathbf{P}_n(\mathbf{r}) e^{-i\omega_n t} + c.c = \sum_n \mathbf{P}(\omega_n) e^{i(\mathbf{k}_n \cdot \mathbf{r} - \omega_n t)}, \quad (4.4)$$

où les sommations primées sont définies uniquement sur les fréquences angulaires positives. En effet, pour la dernière égalité (sommation non primée) on note que les champs sont des quantités physiques et respectent les conditions suivantes :  $\mathbf{E}_n(\mathbf{r}) = \mathbf{E}(\omega_n) e^{i\mathbf{k}_n \cdot \mathbf{r}}$ ,  $\mathbf{E}(-\omega_n) = \mathbf{E}(\omega_n)^*$ ,  $\mathbf{P}_n(\mathbf{r}) = \mathbf{P}(\omega_n) e^{i\mathbf{k}_n \cdot \mathbf{r}}$  et  $\mathbf{P}(-\omega_n) = \mathbf{P}(\omega_n)^*$ . Voyons maintenant comment la polarisation est développée en termes d'une composante linéaire et non linéaire.

#### 4.1.1 Polarisation non linéaire

De façon analogue à la polarisation linéaire, la réponse optique, dans l'approximation dipolaire électrique, peut être généralisée en exprimant la polarisation  $\mathbf{P}(\mathbf{r}, t)$  en une série de puissances du champ électrique  $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ ,

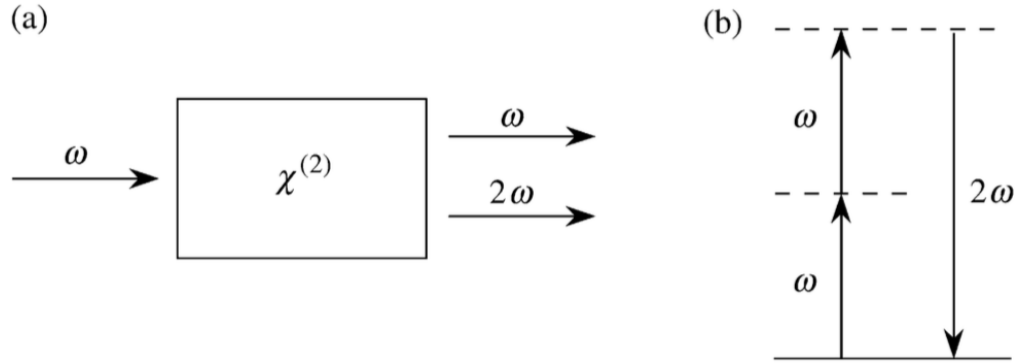


FIGURE 4.1: (a) Géométrie de la génération de seconde harmonique et (b) le diagramme des niveaux d'énergie virtuels impliqués [39].

$$\begin{aligned} \mathbf{P}(\mathbf{r}, t) &= \epsilon_0 [\chi^{(1)} \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) + \chi^{(2)} \mathbf{E}^2(\mathbf{r}, t) + \chi^{(3)} \mathbf{E}^3(\mathbf{r}, t) + \dots] \\ &\equiv \mathbf{P}^{(1)}(\mathbf{r}, t) + \mathbf{P}^{(2)}(\mathbf{r}, t) + \mathbf{P}^{(3)}(\mathbf{r}, t) + \dots, \end{aligned} \quad (4.5)$$

où les quantités  $\chi^{(2)}$  et  $\chi^{(3)}$  sont le second et le troisième ordre de la susceptibilité non linéaire. Si un faisceau laser possède un champ électrique qui se propage et oscille suivant  $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = E_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} + c.c$ , alors la GSH qui est contenue dans  $\mathbf{P}^{(2)}(\mathbf{r}, t)$  suivra,

$$\mathbf{P}^{(2)}(\mathbf{r}, t) = 2\epsilon_0 \chi^{(2)} E_0 E_0^* + (\epsilon_0 \chi^{(2)} E_0^2 e^{i(2\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - 2\omega t)} + c.c), \quad (4.6)$$

duquel on constate effectivement que la radiation émise oscille à la fréquence de la seconde harmonique  $2\omega$ . Ici, le premier terme est associé à un processus de rectification optique, où un champ statique est créé dans le cristal non linéaire. La figure 4.1 montre schématiquement la GSH à travers l'interaction de deux niveaux d'énergie virtuels.

Toutefois, cette approximation dipolaire électrique ne décrit pas correctement la polarisation de tous les milieux. Elle nécessite, dans certaines conditions, des contributions multipolaires. En effet, des ondes électromagnétiques voyageant à l'intérieur d'un milieu vont induire des moments multipolaires en termes du champ électrique  $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$  et magnétique  $\mathbf{H}(\mathbf{r}, t)$ , soit une polarisation dipolaire  $\mathbf{P}(\mathbf{r}, t)$ , une magnétisation dipolaire  $\mathbf{M}(\mathbf{r}, t)$ , une polarisation quadrupolaire  $\mathbf{Q}(\mathbf{r}, t)$ , et ainsi de suite. Si l'on considère uniquement la polarisation non linéaire de GSH, on peut écrire une polarisation effective  $\mathbf{P}_{eff}^{(2)}(\mathbf{r}, t)$ ,

$$\mathbf{P}_{eff}^{(2)}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{P}^{(2)}(\mathbf{r}, t) + \frac{c}{i2\omega} \nabla \times \mathbf{M}^{(2)}(\mathbf{r}, t) - \nabla \cdot \mathbf{Q}^{(2)}(\mathbf{r}, t) + \dots, \quad (4.7)$$

où la contribution majoritaire provient de la polarisation dipolaire, suivie par la magnétisation dipolaire et la polarisation quadrupolaire [40, 41, 42]. En prenant l'équation (4.7) jusqu'à sa première dérivée, on détermine les quatre termes d'intérêt,

$$\begin{aligned} (a) \quad \mathbf{P}^{(2)}(\mathbf{r}, t) &= \chi^D : \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) + \chi^P : \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) \nabla \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) + \dots, \\ (b) \quad \mathbf{M}^{(2)}(\mathbf{r}, t) &= \chi^M : \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) + \dots, \\ (c) \quad \mathbf{Q}^{(2)}(\mathbf{r}, t) &= \chi^Q : \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) + \dots, \end{aligned} \quad (4.8)$$

exprimés avec les deux points ( $:$ ) par le produit dyadique. Afin d'éliminer certains d'entre eux, les symétries de la susceptibilité non linéaire peuvent être étudiées notamment en ce qui concerne les symétries d'inversion et de structure cristalline présentent dans le diagramme de phase, discutées au chapitre précédent. Un des principes fondamentaux de la matière condensée est celui de Neumann qui stipule qu'un cristal est invariant sous certaines symétries, ce qui implique que les propriétés physiques associées à ce système doivent aussi être invariantes sous ces symétries. Autrement dit, les opérations de symétrie des propriétés physiques doivent inclure les opérations de symétrie du groupe ponctuel de ce cristal. Ce principe peut être généralisé à travers les lois de Curie. L'étude des symétries de la susceptibilité est donc essentielle pour bien comprendre la GSH.

#### 4.1.2 Influence de la symétrie d'inversion sur la réponse de GSH

Les cristaux dits centrosymétriques sont définis tels que pour chacun des points  $(x, y, z)$  de la maille élémentaire, il existe un point correspondant  $(-x, -y, -z)$ . Par conséquent, le premier terme dipolaire électrique de l'équation (4.8a) est interdit dans le volume cristallin, mais permis à la surface. Pour un milieu non centrosymétrique, ces considérations ne s'appliquent plus et tous les termes agiront. Une manière évidente de rendre compte de cette idée d'inversion est de changer le signe du champ électrique appliqué. Si le milieu possède une inversion de symétrie (centrosymétrique), alors la polarisation devrait aussi changer de signe, sinon  $\chi^D = 0$ . Dans le cas d'un tenseur pair,

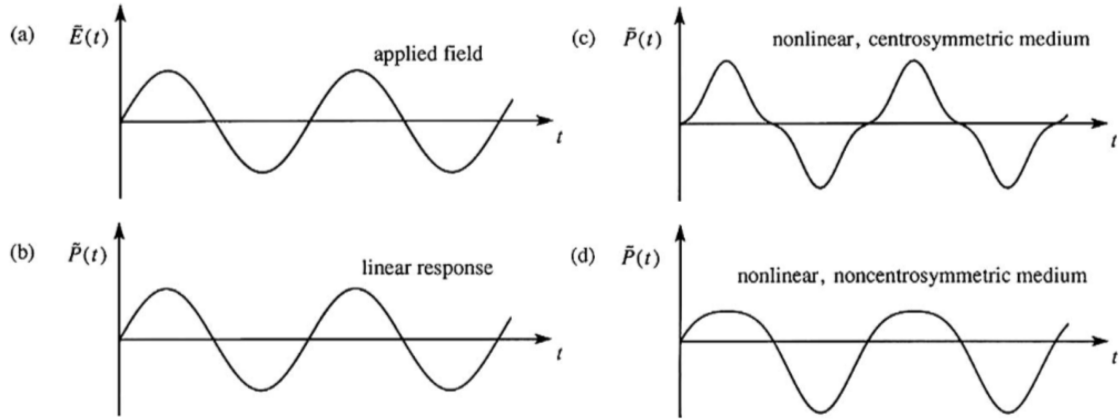


FIGURE 4.2: Forme ondulatoire des réponses atomiques en fonction du milieu. En (a) une onde incidente monochromatique génère une polarisation linéaire en (b). La réponse non linéaire est fournie en (c) pour un cas centrosymétrique et en (d) dans un système non centrosymétrique. La figure est tirée de [39].

$$\mathbf{P}^{(2)}(\mathbf{r}, t) = \epsilon_0 \chi^D \mathbf{E}(\mathbf{r}, t)^2 \quad \Rightarrow \quad -\mathbf{P}^{(2)}(\mathbf{r}, t) = \epsilon_0 \chi^D [-\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)]^2 = \epsilon_0 \chi^D \mathbf{E}(\mathbf{r}, t)^2. \quad (4.9)$$

Ce constat n'est plus le même dans le cas d'un tenseur impair, où les éléments tensoriels changeront de signe sous l'inversion temporelle par exemple. La figure 4.2(a) montre une onde électrique incidente et monochromatique de fréquence  $\omega$  qui génère une réponse linéaire en polarisation en (b). La partie (c) montre la polarisation non linéaire dans le cas d'un milieu qui possède un centre de symétrie. Le cas d'une réponse non linéaire d'un système non centrosymétrique est illustré en (d). On note une différence qualitative marquée entre les deux derniers cas. Pour le cristal centrosymétrique, la réponse moyennée dans le temps est nulle tandis que ce n'est plus le cas avec la non-centrosymétrie, car le milieu réagit différemment à un champ électrique pointant vers le haut ou vers le bas.

Pour terminer, s'il y a une symétrie d'inversion dans le temps et l'espace, et que la GSH est impliquée, le tenseur  $\mathbf{M}^{(2)}(\mathbf{r}, t)$  qui est proportionnel au tenseur unitaire antisymétrique de rang trois à travers  $\chi^M$ , devient nul [40]. Il ne s'agit pas du cas du Nd-LSCO, pour qui la transition pseudogap impliquant ces symétries préserve le produit RI de l'inversion temporelle R et d'espace I, tel que discuté dans le chapitre 2 et dans les ré-

férences [27, 43]. Plus précisément, des patrons de courants circulaires apparaissent dans une structure antiferromagnétique non centrosymétrique et brisent la symétrie d'inversion du temps dans la cellule unitaire alors que la symétrie de translation est préservée. Cela permet de définir les deux domaines possibles illustrés à la figure 2.8.

## 4.2 Propriétés de la susceptibilité non linéaire

Pour simplifier les prochaines explications, considérons uniquement le premier terme de la polarisation dipolaire électrique, soit le premier terme de (4.8a). De manière complètement générale, pour une interaction à trois ondes  $\omega_1$ ,  $\omega_2$  et  $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$ , qui pourra ultérieurement être spécifiée à un processus de GSH avec  $\omega_1 = \omega_2$ , on peut écrire,

$$\mathbf{P}_i(\omega_n + \omega_m) = \varepsilon_0 \sum_{jk} \sum_{(nm)} \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_n + \omega_m, \omega_n, \omega_m) \mathbf{E}_j(\omega_n) \mathbf{E}_k(\omega_m), \quad (4.10)$$

avec la notation  $(nm)$  qui indique que les termes en  $\omega_n + \omega_m$  sont de valeur fixe alors que  $\omega_n$  et  $\omega_m$  peuvent varier de façon indépendante. De par la sommation sur les fréquences, six tenseurs de susceptibilité et six autres de fréquences négatives émergent,

$$\begin{aligned} \chi_{ijk}(\omega_1, \omega_3, -\omega_2), & \quad \chi_{ijk}(-\omega_1, -\omega_3, \omega_2), \\ \chi_{ijk}(\omega_1, -\omega_2, \omega_3), & \quad \chi_{ijk}(-\omega_1, \omega_2, -\omega_3), \\ \chi_{ijk}(\omega_2, \omega_3, -\omega_1), & \quad \chi_{ijk}(-\omega_2, -\omega_3, \omega_1), \\ \chi_{ijk}(\omega_2, -\omega_1, \omega_3), & \quad \chi_{ijk}(-\omega_2, \omega_1, -\omega_3), \\ \chi_{ijk}(\omega_3, \omega_1, \omega_2), & \quad \chi_{ijk}(-\omega_3, -\omega_1, -\omega_2), \\ \chi_{ijk}(\omega_3, \omega_2, \omega_1), & \quad \chi_{ijk}(-\omega_3, -\omega_2, -\omega_1). \end{aligned} \quad (4.11)$$

Du fait de la réalité physique entre les champs et la polarisation, la susceptibilité doit aussi nécessairement respecter  $\chi_{ijk}^{(2)}(-\omega_n - \omega_m, -\omega_n, -\omega_m) = \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_n + \omega_m, \omega_n, \omega_m)^*$ . D'autre part, ces tenseurs définis par les indices  $i$ ,  $j$  et  $k$ , peuvent être associés aux coordonnées cartésiennes  $x$ ,  $y$  et  $z$ . Donc, chacun de ces 12 tenseurs tridimensionnels sont composés de 27 éléments cartésiens, ce qui donne un total de 324 nombres complexes différents décrivant l'interaction. Heureusement, certaines restrictions de symétrie réduisent le nombre d'éléments à considérer. Les sous-chapitres suivants traitent ce sujet.

#### 4.2.1 Symétrie de permutation intrinsèque et milieu non dispersif

D'abord, l'équation (4.10) est composée des indices factices  $j$ ,  $k$ ,  $n$  et  $m$ , qui pourraient aisément avoir été interchangés, soit  $j$  par  $k$  et  $n$  par  $m$  pour donner le tenseur de susceptibilité  $\chi_{ikj}^{(2)}(\omega_n + \omega_m, \omega_m, \omega_n)$ . Cependant, les deux expressions doivent être équivalentes si l'on impose au tenseur de susceptibilité non linéaire d'être indépendant à travers l'échange de leurs deux derniers arguments de fréquence,

$$\chi_{ijk}^{(2)}(\omega_n + \omega_m, \omega_n, \omega_m) = \chi_{ikj}^{(2)}(\omega_n + \omega_m, \omega_m, \omega_n). \quad (4.12)$$

Cette symétrie de permutation intrinsèque s'explique physiquement par le fait qu'il n'y a pas d'importance à savoir lequel des deux champs électriques est le premier ou le deuxième à avoir interagit avec le cristal. Les 324 éléments complexes initiaux sont grandement réduits à seulement 81 paramètres indépendants.

En second lieu, pour un milieu non dispersif, deux nouvelles symétries s'appliquent. D'une part, comme toutes les fréquences utilisées sont significativement différentes de la fréquence de résonance du système, alors toutes les composantes du tenseur de susceptibilité non linéaire doivent être réelles. De plus, toutes ces fréquences peuvent être interchangées en respectant la permutation des indices cartésiens. Cette inversion doit toutefois respecter la condition imposée au départ, soit que le premier argument est la somme des deux autres. Ainsi, le signe de certaines fréquences doit être ajusté et cette symétrie de permutation complète est décrite par les étapes suivantes,

$$\begin{aligned} \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_3 = \omega_1 + \omega_2) &= \chi_{jki}^{(2)}(-\omega_1 = \omega_2 - \omega_3) \\ &= \chi_{jki}^{(2)}(\omega_1 = -\omega_2 + \omega_3)^* \\ &= \chi_{jki}^{(2)}(\omega_1 = -\omega_2 + \omega_3), \end{aligned} \quad (4.13)$$

où la réalité physique de  $\chi^{(2)}$  est appliquée à la deuxième étape. Par une procédure similaire, on trouve  $\chi_{ijk}^{(2)}(\omega_3 = \omega_1 + \omega_2) = \chi_{kij}^{(2)}(\omega_2 = \omega_3 - \omega_1)$ . On obtient ainsi 27 éléments réels indépendants, inclus dans un seul tenseur de susceptibilité d'ordre trois. Pour réduire à nouveau le nombre d'éléments à considérer, on doit traiter plus précisément les fréquences impliquées versus celles qui sont fondamentales au système.

### 4.2.2 Symétrie de Kleinman et notation contractée

Plusieurs interactions non linéaires impliquent des ondes électromagnétiques de fréquences beaucoup plus petites que la plus petite fréquence de résonance du système cristallin. Dans de telles conditions, la susceptibilité non linéaire est essentiellement indépendante de la fréquence appliquée. Ce constat, valide uniquement dans des conditions sans dispersion, c'est à dire lorsque la dispersion de la susceptibilité est négligeable, peut être compris avec les égalités suivantes qui constitue une généralisation des symétries discutées au sous-chapitre précédent, et qui est dénommé symétrie de Kleinman,

$$\begin{aligned}\chi_{ijk}^{(2)}(\omega_3 = \omega_1 + \omega_2) &= \chi_{jki}^{(2)}(\omega_1 = -\omega_2 + \omega_3) = \chi_{kij}^{(2)}(\omega_2 = \omega_3 - \omega_1) \\ &= \chi_{ikj}^{(2)}(\omega_3 = \omega_2 + \omega_1) = \chi_{kji}^{(2)}(\omega_2 = -\omega_1 + \omega_3) \\ &= \chi_{jik}^{(2)}(\omega_1 = \omega_3 - \omega_2),\end{aligned}\quad (4.14)$$

où essentiellement la susceptibilité non linéaire est une constante par rapport à la permutation des indices cartésiens. On peut alors introduire le tenseur  $d_{ijk} = \chi_{ijk}^{(2)}/2$  qui ne dépend plus explicitement des fréquences, le facteur 1/2 provenant de raison historique. La polarisation non linéaire de GSH prend alors la forme,

$$\mathbf{P}_i(\omega_n + \omega_m) = \epsilon_0 \sum_{jk} \sum_{(nm)} 2d_{ijk} \mathbf{E}_j(\omega_n) \mathbf{E}_k(\omega_m), \quad (4.15)$$

avec  $d_{ijk}$  maintenant symétrique sur ces deux derniers indices. Ceci est donc valide en général pour la GSH [39]. Enfin, la notation est simplifiée par l'introduction de la matrice contractée  $d_{il}$  contenant 18 termes et suivant les prescriptions  $jk \rightarrow l$ ,

$$\begin{array}{llllll}jk: & 11 & 22 & 33 & 23,32 & 31,13 & 12,21 \\ l: & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6\end{array}\quad (4.16)$$

$$d_{il} = \begin{bmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{bmatrix}. \quad (4.17)$$

On peut alors appliquer explicitement la condition de symétrie de Kleinman, qui stipule que la permutation des indices ne change pas la matrice. On obtient des conditions telles que  $d_{12} \equiv d_{122} = d_{212} \equiv d_{26}$  ou  $d_{14} \equiv d_{123} = d_{213} \equiv d_{25}$  pour ne donner que deux exemples. De cette façon, la matrice finale, décrite à travers l'équation de la polarisation non linéaire de GSH subséquente, contient seulement 10 éléments indépendants, avec le facteur 2 qui provient de la sommation sur  $m$  et  $n$  de l'équation 4.15,

$$\begin{bmatrix} P_x(2\omega) \\ P_y(2\omega) \\ P_z(2\omega) \end{bmatrix} = 2\epsilon_0 \begin{bmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{16} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{14} & d_{12} \\ d_{15} & d_{24} & d_{33} & d_{23} & d_{13} & d_{14} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x(\omega)^2 \\ E_y(\omega)^2 \\ E_z(\omega)^2 \\ 2E_y(\omega)E_z(\omega) \\ 2E_x(\omega)E_z(\omega) \\ 2E_x(\omega)E_y(\omega) \end{bmatrix}. \quad (4.18)$$

### 4.3 Traitement phénoménologique de la génération de seconde harmonique

Le calcul théorique des intensités de GSH provient généralement d'une approche phénoménologique en trois étapes. Premièrement, on détermine l'amplitude des champs électriques incidents, ainsi que ceux transmis dans le milieu non linéaire comme étant une réponse linéaire de ceux incidents. Comme la GSH et tout autre phénomène non linéaire sont de faible intensité, il est raisonnable d'approximer les champs impliqués. Ensuite, la polarisation de la GSH du cristal, provenant de la surface ou du volume, est exprimée en termes des champs électriques fondamentaux et du tenseur de susceptibilité en jeu. Enfin, les champs de seconde harmonique générés par la polarisation non linéaire sont calculés. Les sous-sections suivantes traiteront de chacune de ces étapes.

#### 4.3.1 Modèle du système

Cette section s'adresse à la première étape des trois. Si l'on considère un cristal qui remplit la moitié de l'espace ( $z < 0$ ) avec sa surface qui est normale à la direction  $\hat{z}$ . On choisit alors trois axes  $(\hat{x}, \hat{y}, \hat{z})$  comme coordonnées du faisceau laser avec l'axe  $\hat{z}$



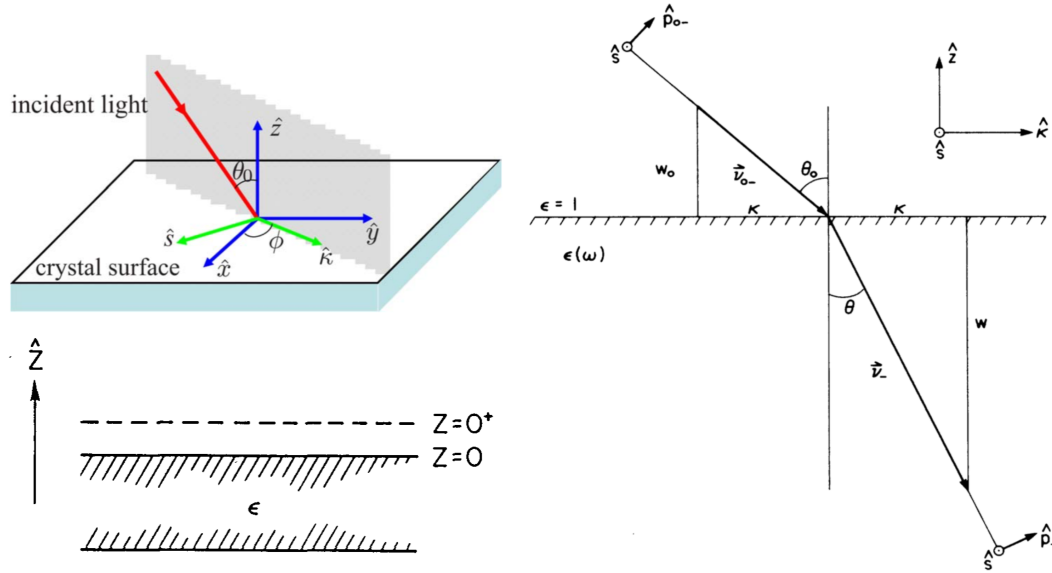


FIGURE 4.3: Géométrie expérimentale illustrant le système de coordonnées du cristal  $(\hat{x}, \hat{y}, \hat{z})$  et du laser  $(\hat{s}, \hat{k}, \hat{z})$ . La surface de l'échantillon est en  $z = 0$ . La GSH est donc dirigée en  $z = 0^+$  tandis que le faisceau incident est en  $z = 0^-$ . Les figures proviennent des articles [44, 45, 46].

confondu avec l'axe  $\hat{z}$  des coordonnées du système cristallin  $(\hat{s}, \hat{k}, \hat{z})$ . Un faisceau laser peut être idéalisé comme une onde plane monochromatique avec une fréquence  $\omega$  et un vecteur d'onde  $\mathbf{v}_{0-}$  incident avec un angle  $\theta_0$  à la surface d'un matériau. Le champ électrique incident peut être exprimé comme,

$$\mathbf{E}_0(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0 e^{i(\mathbf{v}_{0-} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} + c.c. \quad (4.19)$$

Toutefois, les coordonnées du faisceau laser sont  $(\hat{s}, \hat{k}, \hat{z})$ , telle que le montre la figure 4.3. On remarque que  $\hat{k}$  est la projection du vecteur  $\mathbf{v}_{0-}$  sur le plan  $(xy)$  et que  $\hat{s} = \hat{k} \times \hat{z}$ . La transformation entre les coordonnées du cristal et celle du laser est donnée par,

$$\begin{pmatrix} \hat{s} \\ \hat{k} \\ \hat{z} \end{pmatrix} = V \begin{pmatrix} \hat{x} \\ \hat{y} \\ \hat{z} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sin \phi & -\cos \phi & 0 \\ \sin \phi & \cos \phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{x} \\ \hat{y} \\ \hat{z} \end{pmatrix}, \quad (4.20)$$

où  $\phi$  est l'angle entre  $\hat{x}$  et  $\hat{k}$ . Avec la grandeur du vecteur d'onde  $|\mathbf{v}_{0-}| = \omega/c \equiv \tilde{\omega}$  et sa

composante incidente  $\mathbf{\kappa} = \hat{\mathbf{\kappa}}|\mathbf{v}_{0-}|\sin\theta_0$  dans le plan  $(xy)$ , on peut alors écrire,

$$(a) \quad \mathbf{v}_{0-} = \mathbf{\kappa} - w_0\hat{\mathbf{z}}, \quad (b) \quad w_0 = \sqrt{\tilde{\omega}^2 - \kappa^2}. \quad (4.21)$$

On décompose ensuite le champ incident en ses polarisations  $s$  (perpendiculaire) et  $p$  (parallèle), alors le vecteur unitaire de la polarisation  $p$  est définie selon les coordonnées du système cristallin par les deux équations subséquentes,

$$(a) \quad \mathbf{E}_0 = E_{0p}\hat{\mathbf{p}}_{0-} + E_{0s}\hat{\mathbf{s}}, \quad (b) \quad \hat{\mathbf{p}}_{0-} = \frac{\kappa\hat{\mathbf{z}} - w_0\hat{\mathbf{\kappa}}}{\tilde{\omega}}. \quad (4.22)$$

De plus, pour des cristaux avec une surface orientée selon  $(100)$ , les propriétés linéaires peuvent être caractérisées par le tenseur diélectrique qui s'exprime pour le GaAs,  $\boldsymbol{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon(\omega)\mathbf{I}_3$ , où  $\mathbf{I}_3$  est la matrice identité de rang trois et pour le Nd-LSCO,

$$\boldsymbol{\varepsilon}(\omega) = \begin{bmatrix} \varepsilon^{\parallel}(\omega) & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon^{\parallel}(\omega) & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon^{\perp}(\omega) \end{bmatrix}, \text{ avec, } \begin{cases} \varepsilon^{\parallel}(\omega) \approx 10^4 - 10^5, \\ \varepsilon^{\perp}(\omega) \approx 10^2, \end{cases} \quad (4.23)$$

où la composante  $\varepsilon^{\parallel}(\omega)$  est trois ordres plus grandes que  $\varepsilon^{\perp}(\omega)$  [47]. La suite du développement mathématique sera fait en fonction du Nd-LSCO, soit avec  $\varepsilon^{\parallel}(\omega) \neq \varepsilon^{\perp}(\omega)$ . Pour le GaAs, la dernière égalité deviendrait valide. Le champ électrique à l'intérieur de l'échantillon est décrit par la solution à l'équation d'onde non linéaire (I.4), en termes des vecteurs d'onde de chacune des polarisations,

$$(a) \quad \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}(\mathbf{r})e^{-i\omega t} + c.c, \quad (b) \quad \mathbf{E}(\mathbf{r}) = E_s e^{i\mathbf{v}^s \cdot \mathbf{r}} \hat{\mathbf{s}} + E_p e^{i\mathbf{v}^p \cdot \mathbf{r}} \hat{\mathbf{p}}_{0-}. \quad (4.24)$$

Pour les polarisations incidentes  $s$  et  $p$ , leur vecteur d'onde respectif s'écrit selon les composantes  $\mathbf{\kappa}$  et  $\mathbf{z}$ , mais avec une amplitude complexe selon  $\mathbf{z}$  qui leur est propre,

$$\begin{aligned} (a) \quad \mathbf{v}_-^s &= \mathbf{\kappa} - w^s \hat{\mathbf{z}}, & (c) \quad w^s &= \sqrt{\tilde{\omega}^2 \varepsilon^{\parallel}(\omega) - \kappa^2}, \\ (b) \quad \mathbf{v}_-^p &= \mathbf{\kappa} - w^p \hat{\mathbf{z}}, & (d) \quad w^p &= \sqrt{\tilde{\omega}^2 \varepsilon^{\parallel}(\omega) - \frac{\varepsilon^{\parallel}(\omega)}{\varepsilon^{\perp}(\omega)} \kappa^2}. \end{aligned} \quad (4.25)$$

La direction de la polarisation  $p$  est spécifiée par le vecteur  $\mathbf{q}_-$ ,

$$\mathbf{q}_- = \frac{n}{\tilde{\omega}} \left[ \frac{\kappa}{\varepsilon^\perp(\omega)} \hat{\mathbf{z}} + \frac{w^p}{\varepsilon^\parallel(\omega)} \hat{\mathbf{k}} \right] = f_s \hat{\mathbf{z}} + f_c \hat{\mathbf{k}}, \quad (4.26)$$

où  $n = \sqrt{\varepsilon^\parallel(\omega)}$  est l'indice de réfraction pour l'onde polarisée  $s$ . Il est à noter que le vecteur  $\mathbf{q}_-$  n'est pas un vecteur unitaire et que les coefficients  $f_s$  et  $f_c$  sont définis pour un système cubique comme le GaAs tels que si  $n$  est réel, alors ils correspondent aux sinus et cosinus de l'angle de propagation du faisceau à l'intérieur de l'échantillon. Toutefois, pour les cristaux tétraonaux de Nd-LSCO,  $f_s$  et  $f_c$  dépendent de cet angle de façon plus complexe. Malgré l'anisotropie du tenseur diélectrique donné à l'équation (4.23), les polarisations  $s$  et  $p$  n'interagiront pas ensemble à l'interface. Donc, on peut calculer indépendamment la réflexion et la transmission de chacune des polarisations avec les coefficients de Fresnel qui prendront des formes différentes. Soit un laser incident sur un milieu  $i$  vers un autre milieu  $j$  avec les vecteurs  $\hat{\mathbf{s}}$  et  $\mathbf{q}_-$  comme vecteurs de polarisation alors, les coefficients de Fresnel en transmission pour la polarisation  $s$  et  $p$  sont,

$$(a) \quad t_{ij}^s = \frac{2w_i^s}{w_i^s + w_j^s}, \quad (b) \quad t_{ij}^p = \frac{2n_i n_j w_i^p}{w_i \varepsilon_j^\parallel + w_j \varepsilon_i^\parallel}. \quad (4.27)$$

Dans le cas qui nous concerne, on aura  $i = 0$  et  $j = 1$  qui réfère au vacuum (ou à l'air) et au cristal respectivement. On a alors,  $w_0^s = w_0^p = w_0$  et  $n_0 = \sqrt{\varepsilon_0^\parallel} = 1$ . Les champs électriques fondamentaux de l'équation (4.24) dans le milieu non linéaire seront,

$$\begin{aligned} (a) \quad E_s &= t_{01}^s E_{0s}, & (c) \quad t_{01}^s &= \frac{2w_0}{w_0 + w^s}, \\ (b) \quad E_p &= t_{01}^p E_{0p}, & (d) \quad t_{01}^p &= \frac{2nw_0}{w_0 \varepsilon^\parallel + w^p}. \end{aligned} \quad (4.28)$$

Maintenant, avec l'amplitude des champs fondamentaux à l'intérieur du cristal, on a en mains les ingrédients nécessaires pour le calcul des polarisations non linéaires.

#### 4.3.2 Contribution du volume cristallin et de la surface

Dans cette section, on détermine l'amplitude de la réflexion de la GSH provenant de la surface et du volume cristallin, c'est-à-dire une réflexion sur un plan cristallin à l'in-

térieur même de l'échantillon. Pour ce faire, on détermine d'abord la polarisation non linéaire d'après les champs électriques dans le milieu obtenu aux équations (4.28a) et (4.28c). Ensuite, suivant un formalisme basé sur une fonction de Green, on calcule l'intensité de la GSH. De façon générale, la réponse du tenseur de susceptibilité peut être donnée en termes d'une polarisation effective décrite à l'équation (4.7). Pour obtenir cette polarisation, il est plus facile d'effectuer les calculs dans le système de coordonnées du faisceau laser au lieu des coordonnées du cristal. De cette façon, on implémente déjà les polarisations incidentes dans leurs coordonnées propres  $(\hat{s}, \hat{\kappa}, \hat{z})$ . Le tenseur susceptibilité est transformé d'un système de coordonnées à un autre de la manière suivante,

$$\Gamma_{ijkl} = \sum_{i'j'k'l'} V_{ii'} V_{jj'} V_{kk'} V_{ll'} \Gamma_{i'j'k'l'}, \quad (4.29)$$

où les composantes de  $\Gamma'$  vont de  $(1, 2, 3) = (s, \kappa, z)$  et les composantes de  $\Gamma$  vont de  $(1, 2, 3) = (x, y, z)$ . La matrice de transformation  $V$  est donnée par l'équation (4.20). Les composantes des champs fondamentaux dans le cristal exprimées en termes des coordonnées du faisceau deviennent alors,

$$\begin{aligned} (a) \quad E'_s &= E_s e^{i\mathbf{v}^s \cdot \mathbf{r}} e^{-i\omega t}, & (b) \quad E'_\kappa &= f_c E_p e^{i\mathbf{v}^p \cdot \mathbf{r}} e^{-i\omega t}, \\ (c) \quad E'_z &= f_s E_p e^{i\mathbf{v}^p \cdot \mathbf{r}} e^{-i\omega t}. \end{aligned} \quad (4.30)$$

De plus, comme les coordonnées du cristal et du laser respectent,

$$\mathbf{r} = x\hat{x} + y\hat{y} + z\hat{z} = r_s\hat{s} + r_\kappa\hat{\kappa} + r_z\hat{z}, \quad (4.31)$$

on peut écrire  $\exp(i\mathbf{\kappa} \cdot \mathbf{r}) = \exp(i\kappa r_\kappa)$  et obtenir les dérivées partielles suivantes, qui seront nécessaires lors du calcul explicite de la contribution volumique du Nd-LSCO,

$$\begin{aligned} (a) \quad \frac{\partial}{\partial r_s} &\rightarrow 0, & (c) \quad \frac{\partial}{\partial r_z} &= \frac{\partial}{\partial z} \rightarrow -i\omega^s \quad (\text{pour } E'_s), \\ (b) \quad \frac{\partial}{\partial r_\kappa} &\rightarrow i\kappa, & (d) \quad \frac{\partial}{\partial r_z} &= \frac{\partial}{\partial z} \rightarrow -i\omega^p \quad (\text{pour } E'_\kappa, E'_z). \end{aligned} \quad (4.32)$$

Par la suite, on redéfinit toutes les quantités physiques obtenues à partir de l'onde incidente  $\omega$  de la même façon, mais cette fois, avec l'onde de GSH oscillant à  $2\omega$ . La

grandeur du vecteur d'onde  $|\mathbf{v}_{0-}|$  et sa composante incidente  $\mathbf{\kappa}$  deviennent,

$$(a) \quad \tilde{\Omega} \equiv \frac{2\omega}{c} = |\mathbf{v}_{0+}|, \quad (b) \quad \mathbf{K} = 2\mathbf{\kappa}. \quad (4.33)$$

Le vecteur d'onde de propagation de la lumière  $\mathbf{V}_{0+}$  ainsi que le vecteur unitaire de la polarisation  $p$  et l'amplitude de leur composante  $W_0$  s'expriment, pour le champ de GSH dans le vacuum en termes des coordonnées du laser,

$$(a) \quad \mathbf{V}_{0+} = \mathbf{K} + W_0 \hat{\mathbf{z}}, \quad (b) \quad \mathbf{P}_{0\pm} = \frac{K \hat{\mathbf{z}} \mp W_0 \hat{\mathbf{k}}}{\tilde{\Omega}}, \quad (4.34)$$

$$(c) \quad W_0 = \sqrt{\tilde{\Omega}^2 - K^2} = 2w_0,$$

tandis que les composantes complexes du vecteur d'onde de GSH dans le cristal sont,

$$(a) \quad W^s = \sqrt{\tilde{\Omega}^2 \varepsilon^{\parallel}(2\omega) - K^2}, \quad (b) \quad W^p = \sqrt{\tilde{\Omega}^2 \varepsilon^{\parallel}(2\omega) - \frac{\varepsilon^{\parallel}(2\omega)}{\varepsilon^{\perp}(2\omega)} K^2}, \quad (4.35)$$

$$(c) \quad \mathbf{Q}_{\pm} = \frac{N}{\tilde{\omega}} \left[ \frac{K}{\varepsilon^{\perp}(2\omega)} \hat{\mathbf{z}} \mp \frac{W^p}{\varepsilon^{\parallel}(2\omega)} \hat{\mathbf{k}} \right] = F_s \hat{\mathbf{z}} \mp F_c \hat{\mathbf{k}},$$

avec  $N = \sqrt{\varepsilon^{\parallel}(2\omega)}$ . Maintenant, en utilisant le formalisme d'une fonction de Green (traité à l'annexe I), les champs de GSH à l'intérieur et à l'extérieur du cristal peuvent être obtenus. En supposant que le cristal occupe tout l'espace, mais que la source de polarisation est confinée en  $z < 0$ , alors le champ de GSH prend la forme suivante,

$$\mathbf{E}^{(2\omega)}(z) = \int_{-\infty}^0 \mathcal{G}_E(z - z') \cdot \mathbf{P}_{eff}^{(2\omega)}(z') dz' \quad (4.36)$$

avec la fonction de Green  $\mathcal{G}_E(z)$  définie dans l'annexe I [48]. On peut décrire le champ électrique de GSH en ses deux polarisations  $\hat{\mathbf{s}}$  et  $\hat{\mathbf{P}}_{0+}$ ,

$$\mathbf{E}^{(2\omega)}(z) = (E_s^{(2\omega)} \hat{\mathbf{s}} + E_p^{(2\omega)} \hat{\mathbf{P}}_{0+}) e^{iW_0 z}, \quad (4.37)$$

avec les coefficients donnés par les intégrales suivantes,

$$(a) \quad E_s^{(2\omega)} = \frac{i\tilde{\Omega}^2 T_{10}^s}{2\varepsilon_0 W^s} \int_{-\infty}^0 e^{-iW^s z'} \hat{\mathbf{s}} \cdot \mathbf{P}_{eff}^{(2\omega)}(z') dz',$$

$$(b) \quad E_p^{(2\omega)} = \frac{i\tilde{\Omega}^2 T_{10}^p}{2\varepsilon_0 W^p} \int_{-\infty}^0 e^{-iW^p z'} \mathbf{Q}_+ \cdot \mathbf{P}_{eff}^{(2\omega)}(z') dz', \quad (4.38)$$

où les bornes d'intégration reflètent l'espace occupé par la source de polarisation. Les produits scalaires permettent de sélectionner la polarisation et les coefficients de Fresnel en transmission,  $T_{10}^s$  et  $T_{10}^p$ , sont représentés par les égalités ci-dessous,

$$(a) \quad T_{10}^s = \frac{2W^s}{W^s + W_0}, \quad (b) \quad T_{10}^p = \frac{2NW^p}{W^p + W_0 \epsilon_{\parallel}(2\omega)}. \quad (4.39)$$

Ainsi, l'intensité de la GSH est obtenue par le carré de l'amplitude des champs électriques de l'équation (4.38),  $I \approx |E|^2$ . Avant d'appliquer ces théories aux systèmes cristallins, voici des détails concernant l'accord de phase et la profondeur de pénétration.

#### 4.4 Notion d'accord de phase et de profondeur de pénétration

Dans la plupart des processus non linéaires, l'accord de phase est critique pour obtenir un signal maximal ( $\Delta v = 0$ ). Pour les cas qui nous concerne, les cristaux sont biréfringents uniaxes et les faisceaux colinéaires. L'accord de phase s'écrit,

$$\Delta v = v_2 - 2v_1, \quad (4.40)$$

où  $v_1$  et  $v_2$  sont les nombres d'onde du faisceau incident et celui de la GSH respectivement. Toutefois, comme les milieux sont non transparents, on peut considérer que la dispersion chromatique est négligeable ; c'est-à-dire que la vitesse de phase n'est pas dépendante de la fréquence et ceci implique que  $v_2 = 2v_1$ . Ainsi, en bonne approximation le décalage de phase est nul et n'a pas besoin d'être considéré. Néanmoins, l'accord de phase de type I dont il est question peut être atteint par un réglage de l'angle incident  $\theta_0$  à l'échantillon. Cependant, comme il s'agit de GSH en réflexion sur la surface et comme il le sera démontré, la profondeur de pénétration est faible, alors cet aspect n'a pas été pris en compte lors des prises de mesures.

La profondeur de pénétration  $\delta_p$  est décrite à travers la loi de Beer-Lambert qui exprime la diminution exponentielle d'une onde électromagnétique dans un milieu,

$$I(z) = I_0 e^{-2z/\delta_p}, \quad \text{avec,} \quad \delta_p = \frac{\lambda}{2\pi \text{Im}[\tilde{n}(\omega)]}, \quad (4.41)$$

avec  $\tilde{n}(\omega)$  l'indice de réfraction complexe. En considérant une valeur de  $\tilde{n} = 1.46$  [49],

on trouve pour le Nd-LSCO une profondeur de pénétration de  $\delta_p \approx 87nm$  avec  $\lambda = 800nm$ . Ce résultat confirme que l'onde électromagnétique est rapidement amortie à l'entrée du cristal. Quant au GaAs, on trouve  $\tilde{n} = 0.085$ , ce qui donne  $\delta_p \approx 1500nm$ .

## CHAPITRE 5

### ANISOTROPIE DE LA GÉNÉRATION DE SECONDE HARMONIQUE DU GaAs ET DU Nd-LSCO

Les théories développées au chapitre précédent seront maintenant appliquées au semiconducteur GaAs et au supraconducteur Nd-LSCO par la suite. Dans chacun des cas, il sera d'abord question de l'évaluation des champs de GSH émis à la surface et dans le volume cristallin par la résolution du formalisme de la fonction de Green de l'annexe I. Ensuite, l'anisotropie de ces champs sera étudiée plus en détail pour finalement établir un comparatif avec les résultats obtenus en laboratoire. Des analyses en puissance et en température feront aussi l'objet de la discussion. Ce chapitre permet ainsi de fermer la boucle autour du sujet de recherche et met la table pour les prochaines étapes vers une meilleure compréhension de la supraconductivité des cuprates.

#### 5.1 Application au semiconducteur GaAs

L'échantillon de GaAs, un semiconducteur III-V, possède une surface orientée  $(100) \pm 0.5^\circ$ , tel que spécifié par son fabricant AXT Inc. La structure cristalline est de type «blende», soit une structure de type diamant, mais composée de deux types d'atome. Il y a d'abord les atomes de Ga qui composent la maille cubique à faces centrées et ensuite, les quatre atomes d'As dans les sites tétraédriques. Ainsi, chaque atome est lié à quatre voisins de nature différente de la sienne. La structure du GaAs ainsi que l'orientation de la surface est illustrée à la figure 5.1. La polarisation effective de GSH qui émerge du GaAs peut être approximée en deux termes. Le premier, qui contient le tenseur de susceptibilité  $\chi_{ijk}$ , correspond à l'émission provenant du volume cristallin tandis que le deuxième impliquant  $\Delta_{ijk}$  réfère à la surface,

$$\begin{aligned} \mathbf{P}_{i_{eff}}^{(2\omega)}(\mathbf{r}) &= \sum_{jk} [\chi_{ijk} \mathbf{E}'_j(\mathbf{r}) \mathbf{E}'_k(\mathbf{r}) + \Delta_{ijk} \mathbf{E}'_j(\mathbf{r}) \mathbf{E}'_k(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r} - 0^+)] \\ &\equiv \mathbf{P}_i^{v(2\omega)}(\mathbf{r}) + \mathbf{P}_i^{s(2\omega)}(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (5.1)$$



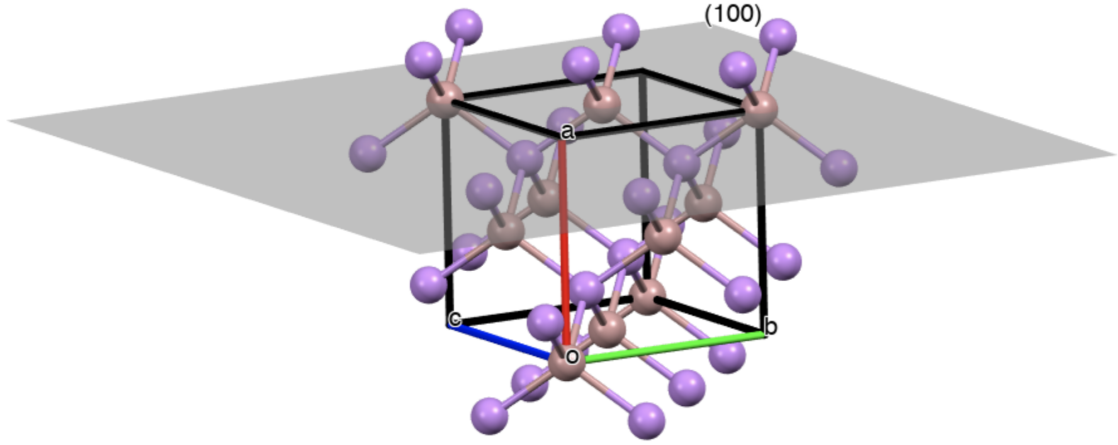


FIGURE 5.1: Structure cristalline de type «blende» du GaAs construite à partir de [50]. En brun le Ga, formant la structure cubique à faces centrées et en mauve l'As, située dans quatre des huit sites tétraédriques du cube, c'est-à-dire au centre du tétraèdre formé par un coin du cube et les trois atomes au centre des trois faces adjacentes à ce coin.

où les tenseurs ne sont pas équivalents dus à la symétrie d'inversion manquante à la surface. Ces deux termes correspondent au premier terme de la polarisation dipolaire définie à l'équation (4.8a). Comme ils sont supérieurs en grandeur aux termes subséquents, soit le terme quadrupolaire électrique et la polarisation quadrupolaire, ces derniers sont omis. La composante dipolaire magnétique n'est pas omise à priori, due à l'aspect non centrosymétrique du cristal, mais elle est d'amplitude négligeable. La fonction  $\delta(\mathbf{r} - 0^+)$  dénote une interaction de surface, c'est-à-dire sans infiltration dans le volume cristallin. Grâce à l'équation (5.1), les champs électriques de GSH seront calculés dans les sous-sections suivantes. À noter que le tenseur diélectrique pour le GaAs est  $\boldsymbol{\epsilon}(\omega) = \epsilon(\omega)\mathbf{I}_3$ , où  $\mathbf{I}_3$  est la matrice identité avec  $\text{tr}(\mathbf{I}_3) = 3$ .

### 5.1.1 Comportement du volume cristallin : $\mathbf{P}_i^{v(2\omega)}(\mathbf{r})$

Le GaAs possède une symétrie cristalline cubique isométrique de classe hextétraédrale appartenant au groupe d'espace  $F\bar{4}3m$  (#216), soit  $\bar{4}3m$  dans la notation Hermann–Mauguin et  $T_d$  dans la notation Schoenflies. De plus, la symétrie de Keinman s'applique ce qui ne laisse que six éléments non nuls. Ceci correspond au tenseur de susceptibilité suivant dans les coordonnées cristallines,

$$\chi_{ijk}(x, y, z) = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{xyz} \\ 0 & \chi_{xzy} & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{yxz} \\ 0 & 0 & 0 \\ \chi_{yzx} & 0 & 0 \\ 0 & \chi_{zxy} & 0 \\ \chi_{zyx} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \text{ avec, } \chi_{xyz} = \chi_{xzy} = \dots = \chi_{zyx} = a_1, \quad (5.2)$$

où ce dernier est pris sans dispersion et dont tous les coefficients sont égaux et posés à  $a_1$  pour simplifier la notation [51]. Ensuite, on exprime ce tenseur de susceptibilité dans la base des coordonnées du faisceau laser incident ( $\hat{s}, \hat{\kappa}, \hat{z}$ ) avec l'application de l'équation (4.29). En effet, en prenant bien soin d'effectuer les multiplications matricielles correctement, on obtient le tenseur  $\chi_{ijk}(s, \kappa, z)$  suivant,

$$\chi_{ijk}(s, \kappa, z) = \begin{bmatrix} 0 & 0 & a_1 \sin 2\phi \\ 0 & 0 & -a_1 \cos 2\phi \\ a_1 \sin 2\phi & -a_1 \cos 2\phi & 0 \\ 0 & 0 & -a_1 \cos 2\phi \\ 0 & 0 & -a_1 \sin 2\phi \\ -a_1 \cos 2\phi & -a_1 \sin 2\phi & 0 \\ a_1 \sin 2\phi & -a_1 \cos 2\phi & 0 \\ -a_1 \cos 2\phi & -a_1 \sin 2\phi & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad (5.3)$$

qui contient davantage de diversité via la position des éléments tensoriels modifiée et par les dépendances en angle azimutal  $\phi$ , desquelles surgit la symétrie quadruple. En se référant à l'équation (4.16), on peut écrire ce tenseur dans la notation contractée,

$$\chi'_{il} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & -a_1 \cos 2\phi & a_1 \sin 2\phi & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -a_1 \sin 2\phi & -a_1 \cos 2\phi & 0 \\ a_1 \sin 2\phi & -a_1 \sin 2\phi & 0 & 0 & 0 & -a_1 \cos 2\phi \end{bmatrix}. \quad (5.4)$$

Par la suite, on détermine les champs de GSH selon les diverses polarisations en effectuant l'intégrale de la fonction de Green précédemment présentée à l'équation (4.36) avec le vecteur de polarisation  $\mathbf{P}_i^{v(2\omega)}(\mathbf{r})$ . Le développement de ces étapes est détaillé dans l'annexe II. Pour la polarisation  $s$ , selon l'équation (4.38a) on trouve,

$$E_s^{v(2\omega)} = -\frac{\tilde{\Omega}^2 T_{10}^s}{\epsilon_0 W^s} \left[ \frac{E_p^2 f_c f_s \chi'_{14}}{W^s + 2w^p} + \frac{E_s E_p f_s \chi'_{15}}{W^s + w^s + w^p} \right], \quad (5.5)$$

qui contient un premier terme qui réfère à une polarisation incidente  $p$  et un second associé à une polarisation circulaire puisque  $E_s$  et  $E_p$  sont impliqués. L'exposant  $v$  du champ électrique symbolise la contribution du volume cristallin. On définit donc les deux premiers champs d'intérêt avec des paires de polarisations linéaires  $s \rightarrow s$  et  $p \rightarrow s$ , en insérant les éléments tensoriels pour expliciter la dépendance azimutale  $\phi$ ,

$$\begin{aligned} (a) \quad E_{s \rightarrow s}^{v(2\omega)} &= 0, \\ (b) \quad E_{p \rightarrow s}^{v(2\omega)} &= \frac{\tilde{\Omega}^2 T_{10}^s}{\epsilon_0 W^s} \frac{a_1 \cos 2\phi}{W^s + 2w^p} f_c f_s E_p^2. \end{aligned} \quad (5.6)$$

En second lieu, les mêmes étapes sont répétées mais cette fois, pour un champ électrique de GSH polarisé  $p$ . On résout l'équation (4.38b) et avec davantage de travail pour ne pas confondre les éléments tensoriels on obtient,

$$E_p^{v(2\omega)} = -\frac{\tilde{\Omega}^2 T_{10}^p}{2\epsilon_0 W^p} \left[ \frac{E_s^2 F_s \chi'_{31}}{W^p + 2w^s} + \frac{E_p^2 f_c [F_s f_c \chi'_{32} + 2F_c f_s \chi'_{24}]}{W^p + 2w^p} + \frac{2E_s E_p [F_s f_c \chi'_{36} + F_c f_s \chi'_{25}]}{W^p + w^s + w^p} \right], \quad (5.7)$$

qui cette fois, présente des dépendances selon les trois types de polarisations incidentes, linéaire en  $s$ , linéaire en  $p$  et circulaire respectivement dans cet ordre. On établit donc les

deux autres paires de polarisations linéaires,  $s \rightarrow p$  et  $p \rightarrow p$ , en remplaçant les éléments de tenseurs, ce qui donne les deux équations suivantes,

$$\begin{aligned} (a) \quad E_{s \rightarrow p}^{v(2\omega)} &= -\frac{\tilde{\Omega}^2 T_{10}^p}{2\varepsilon_0 W^p} \frac{a_1 \sin 2\phi}{W^p + 2W^s} F_s E_s^2, \\ (b) \quad E_{p \rightarrow p}^{v(2\omega)} &= \frac{\tilde{\Omega}^2 T_{10}^p}{2\varepsilon_0 W^p} \frac{a_1 \sin 2\phi}{W^p + 2W^p} f_c (F_s f_c + 2F_c f_s) E_p^2. \end{aligned} \quad (5.8)$$

Comme l'intensité des signaux de GSH est proportionnelle à la norme au carré du champ électrique, on peut déterminer l'intensité des quatre paires de polarisations précédentes. La figure 5.2 illustre ces dépendances théoriques normalisées sur  $I_{p \rightarrow p}^{v(2\omega)}$  pour  $a_1 = 1$ ,  $\theta_0 = 45^\circ$  et  $\lambda = 800nm$ . On constate l'absence du cas  $I_{s \rightarrow s}^{v(2\omega)}$  ainsi que l'aspect à quatre lobes de chacun des autres signaux, ce qui correspond à une symétrie  $C_{4v}$ , c'est-à-dire quatre axes de rotation avec une réflexion du plan miroir parallèle à l'axe de rotation [51]. On peut associer  $\phi = 0^\circ$  et  $\phi = 90^\circ$  aux axes cristallins  $b$  et  $c$  respectivement. Chacun des patrons est proportionnel avec le coefficient  $a_1$ , c'est donc ce dernier qui permet de moduler l'intensité des signaux normalisée par  $\max(I_{p \rightarrow p}^{v(2\omega)}) = 4.76 \times 10^{18} W/m^2$ .

### 5.1.2 Comportement de la surface : $\mathbf{P}_i^{s(2\omega)}(\mathbf{r})$

Au niveau de la surface, le sous-groupe d'espace (groupe ponctuel) correspondant au tenseur de susceptibilité est  $C_{2v}$  dans la notation Schoenflies et  $mm2$  (#7) dans la notation Hermann–Mauguin. Le tenseur de susceptibilité correspondant s'écrit [51],

$$\Delta_{ijk}(x, y, z) = \begin{bmatrix} 0 & 0 & \Delta_{xxz} \\ 0 & 0 & 0 \\ \Delta_{xzx} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \Delta_{yyz} \\ 0 & \Delta_{yzy} & 0 \\ \Delta_{zxx} & 0 & 0 \\ 0 & \Delta_{zyy} & 0 \\ 0 & 0 & \Delta_{zzz} \end{bmatrix}, \text{ avec, } \begin{cases} \Delta_{xxz} = \Delta_{xzx} = \Delta_{zxx} = b_1, \\ \Delta_{yyz} = \Delta_{yzy} = \Delta_{zyy} = b_2, \\ \Delta_{zzz} = b_3, \end{cases} \quad (5.9)$$

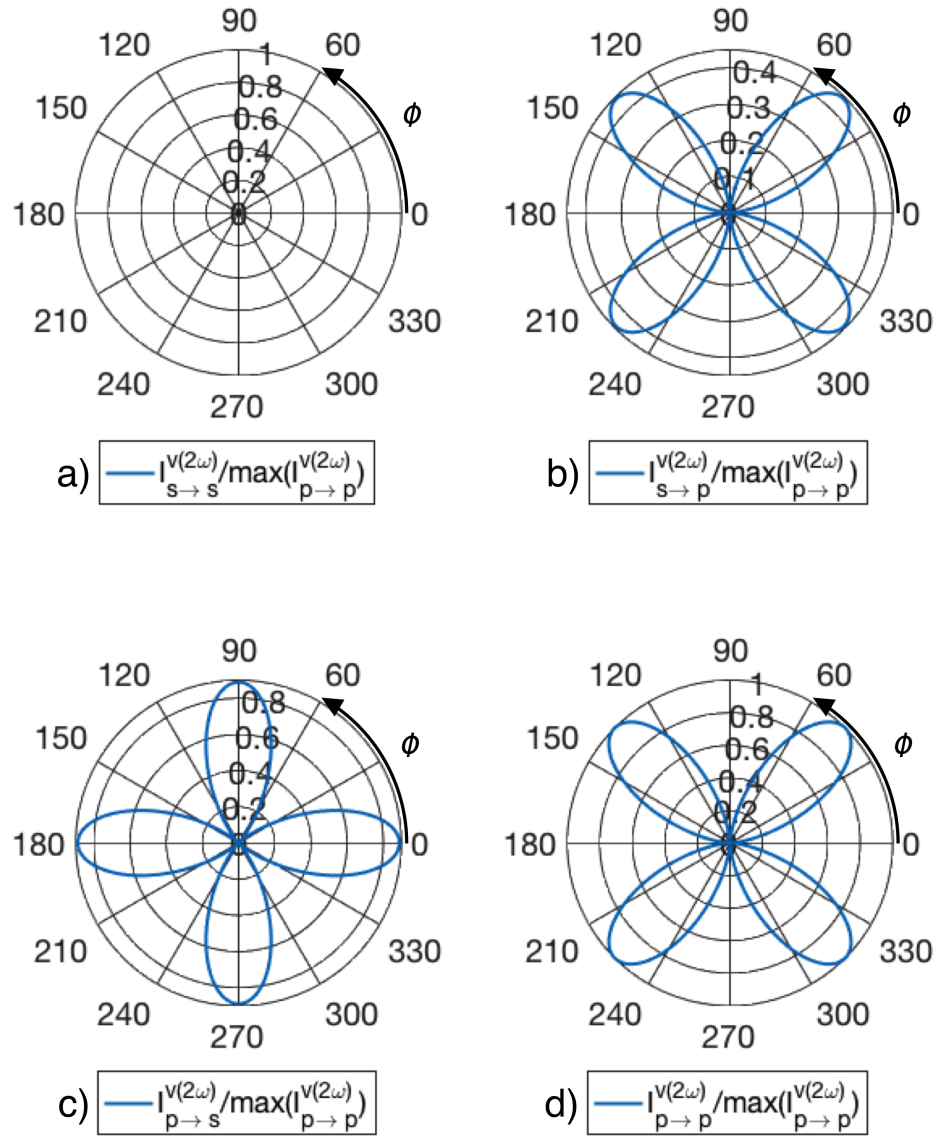


FIGURE 5.2: Intensités théoriques des signaux de GSH émanant du volume cristallin pour les différentes paires de polarisations décrites aux équations (5.6) et (5.8). Ici, la variable  $a_1 = 1$  et les intensités sont normalisées sur la valeur maximale du cas  $I_{p \rightarrow p}^{v(2\omega)}$ . L'angle d'incidence est fixé à  $\theta_0 = 45^\circ$  avec une longueur d'onde de  $\lambda = 800\text{nm}$ . À titre indicatif, l'intensité relative  $\max(I_{p \rightarrow p}^{v(2\omega)}) = 4.76 \times 10^{18} \text{W/m}^2$ . Les axes cristallins  $b$  et  $c$  correspondent respectivement à  $\phi = 0^\circ$  et  $\phi = 90^\circ$ . En (a), le patron est nul tandis que les patrons (b) et (d) sont tournés de  $45^\circ$  par rapport à (c).

qui se transforme selon les coordonnées du faisceau laser grâce à l'équation (4.29) comme suit, en terme de  $b_1$ ,  $b_2$  et  $b_3$  et de l'angle azimutal  $\phi$ ,

$$\Delta_{ijk}(s, \mathbf{\kappa}, z) = \begin{bmatrix} 0 & 0 & b_1 \sin \phi^2 + b_2 \cos \phi^2 \\ 0 & 0 & (b_2 - b_1) \sin 2\phi/2 \\ b_1 \sin \phi^2 + b_2 \cos \phi^2 & (b_2 - b_1) \sin 2\phi/2 & 0 \\ 0 & 0 & (b_2 - b_1) \sin 2\phi/2 \\ 0 & 0 & b_1 \sin \phi^2 + b_2 \cos \phi^2 \\ (b_2 - b_1) \sin 2\phi/2 & b_1 \sin \phi^2 + b_2 \cos \phi^2 & 0 \\ b_1 \sin \phi^2 + b_2 \cos \phi^2 & (b_2 - b_1) \sin 2\phi/2 & 0 \\ (b_2 - b_1) \sin 2\phi/2 & b_1 \sin \phi^2 + b_2 \cos \phi^2 & 0 \\ 0 & 0 & b_3 \end{bmatrix}. \quad (5.10)$$

On constate que la dépendance azimutale est plus complexe dans le cas du volume. De plus, pour le GaAs, il faut remarquer que les axes de symétrie de la surface ne coïncident pas nécessairement avec les axes principaux du volume cristallin. On doit donc potentiellement ajouter un décalage sur l'angle azimutal  $\phi$  typiquement de  $45^\circ$  [51]. Tout de même, on peut écrire ce tenseur dans sa notation contractée,

$$\Delta'_{il} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & b'_1 & b'_2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & b'_2 & b'_1 & 0 \\ b'_2 & b'_2 & b'_3 & 0 & 0 & b'_1 \end{bmatrix}, \quad \text{avec,} \quad \begin{cases} b'_1 = (b_2 - b_1) \sin 2\phi/2, \\ b'_2 = b_1 \sin \phi^2 + b_2 \cos \phi^2, \\ b'_3 = b_3. \end{cases} \quad (5.11)$$

De la même manière que précédemment pour l'émission volumique, on détermine les champs électriques de GSH par la résolution de l'intégrale de la fonction de Green détaillée à l'annexe II. On obtient pour une émission polarisée  $s$ , soit l'équation (4.38a),

$$E_s^{s(2\omega)} = \frac{i\tilde{\Omega}^2 T_{10}^s}{\epsilon_0 W^s} [E_p^2 f_c f_s \Delta'_{14} + E_s E_p f_s \Delta'_{15}], \quad (5.12)$$

qui contient deux termes, l'un étant pour une polarisation incidente  $p$  et l'autre pour une polarisation circulaire. En remplaçant les éléments tensoriels par leurs dépendances sur l'angle azimutal  $\phi$ , on trouve pour les paires de polarisations linéaires,

$$\begin{aligned}
(a) \quad E_{s \rightarrow s}^{s(2\omega)} &= 0, \\
(b) \quad E_{p \rightarrow s}^{s(2\omega)} &= \frac{i\tilde{\Omega}^2 T_{10}^s}{2\varepsilon_0 W^s} (b_2 - b_1) \sin 2\phi f_c f_s E_p^2.
\end{aligned} \tag{5.13}$$

Ensuite, on refait ce processus, avec l'équation (4.38b), pour une émission polarisée  $p$ ,

$$\begin{aligned}
E_p^{s(2\omega)} &= \frac{i\tilde{\Omega}^2 T_{10}^p}{2\varepsilon_0 W^p} \left[ E_s^2 F_s \Delta'_{31} + E_p^2 [F_s (f_c^2 \Delta'_{32} + f_s^2 \Delta'_{33}) - 2F_c f_c f_s \Delta'_{24}] \right. \\
&\quad \left. + 2E_s E_p [F_s f_c \Delta'_{36} - F_c f_s \Delta'_{25}] \right],
\end{aligned} \tag{5.14}$$

où trois types de polarisations incidentes sont représentées. En explicitant les éléments tensoriels obtenus dans le tenseur (5.11), on détermine les deux autres champs électriques de GSH pour les paires  $s \rightarrow p$  et  $p \rightarrow p$ ,

$$\begin{aligned}
(a) \quad E_{s \rightarrow p}^{s(2\omega)} &= \frac{i\tilde{\Omega}^2 T_{10}^p}{2\varepsilon_0 W^p} (b_1 \sin^2 \phi + b_2 \cos^2 \phi) F_s E_s^2, \\
(b) \quad E_{p \rightarrow p}^{s(2\omega)} &= \frac{i\tilde{\Omega}^2 T_{10}^p}{2\varepsilon_0 W^p} [f_c (F_s f_c - 2F_c f_s) (b_1 \sin^2 \phi + b_2 \cos^2 \phi) + F_s f_s^2 b_3] E_p^2.
\end{aligned} \tag{5.15}$$

On peut analyser chacun des signaux indépendamment selon la valeur des éléments tensoriels, qui se situe généralement dans l'intervalle  $[-1, 1]$ . Une première illustration est offerte à la figure 5.3 pour  $b_1 = 1$ ,  $b_2 = -1$  et  $b_3 = 0$ . Les raisons du choix de ces valeurs viendront ultérieurement dans l'analyse des spectres expérimentaux. Tout d'abord, on remarque que le cas  $I_{s \rightarrow s}^{s(2\omega)}$  est toujours nul tout comme l'était celui émanant du volume cristallin. De plus, les trois autres signaux montrent quatre lobes d'amplitude différente et d'orientation similaire au cas volumique; le cas  $I_{s \rightarrow p}^{s(2\omega)}$  et  $I_{p \rightarrow p}^{s(2\omega)}$  étant équivalents tandis que  $I_{p \rightarrow s}^{s(2\omega)}$  est tourné de  $45^\circ$ . Ces spectres sont normalisés sur  $\max(I_{p \rightarrow s}^{s(2\omega)}) = 2.09 \times 10^{33} \text{ W/m}^2$  qui est plusieurs ordres de grandeur supérieurs à la normalisation des cas de la GSH volumiques. Il s'agit d'un constat attendu [51] qui jouera un rôle important dans l'analyse des résultats. Pour l'heure, les paragraphes suivants traiteront de la modification de la dépendance azimutale des spectres par les valeurs des éléments tensoriels  $b_1$ ,  $b_2$  et  $b_3$ , pour avoir une idée générale de leurs effets.

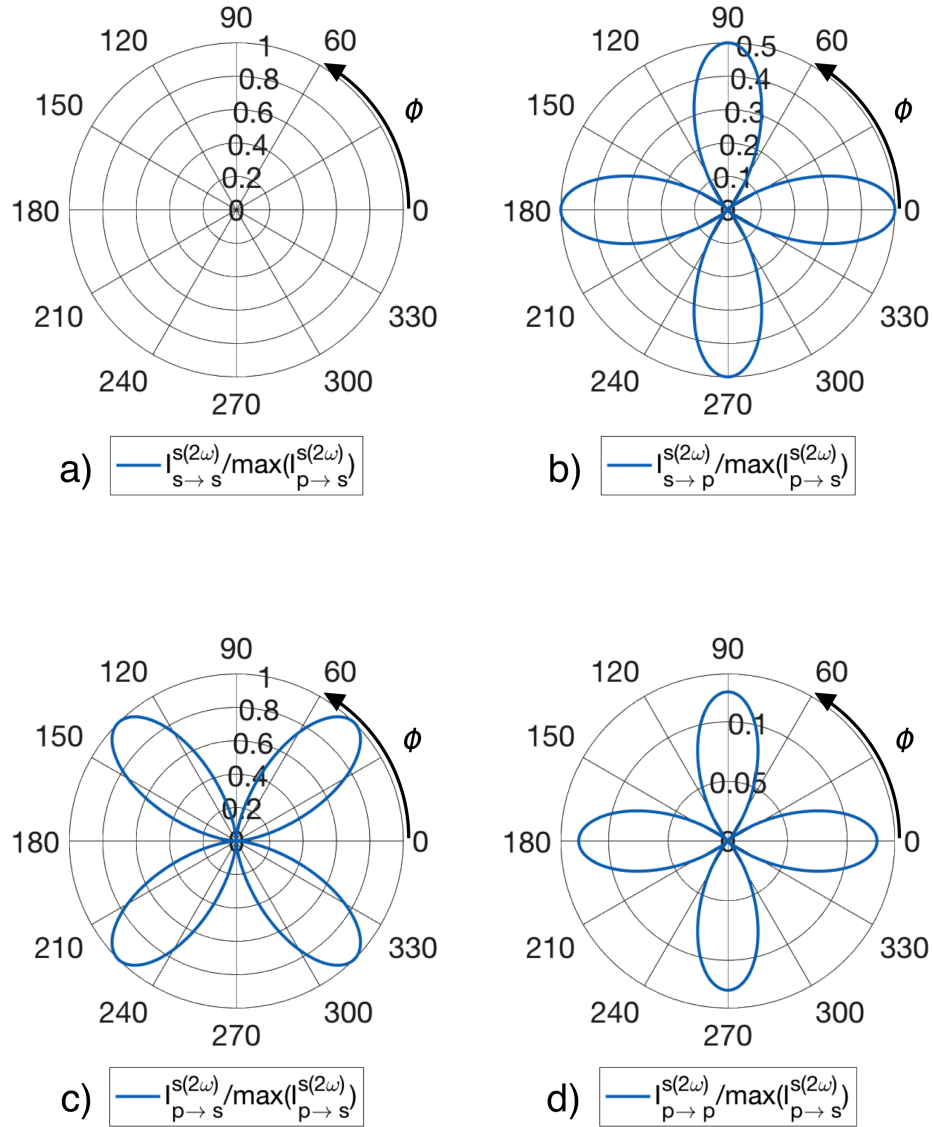


FIGURE 5.3: Intensités théoriques des signaux de GSH provenant de la surface du GaAs pour les différentes paires de polarisations établies aux équations (5.13) et (5.15). Ici, les variables valent respectivement  $b_1 = 1$ ,  $b_2 = -1$  et  $b_3 = 0$ . Les intensités sont normalisées sur la valeur maximale du cas  $I^{s(2\omega)}_{p \rightarrow s}$ . L'angle d'incidence est fixé à  $\theta_0 = 45^\circ$  avec une longueur d'onde de  $\lambda = 800\text{nm}$ . À titre indicatif, l'intensité relative  $\max(I^{s(2\omega)}_{p \rightarrow s}) = 2.09 \times 10^{33} \text{W/m}^2$ . Les axes cristallins  $b$  et  $c$  ne correspondent pas nécessairement à  $\phi = 0^\circ$  et  $\phi = 90^\circ$ . En (a), le patron est nul tandis que les patrons (b) et (d) sont tournés de  $45^\circ$  par rapport à (c).



Le patron  $I_{s \rightarrow p}^{s(2\omega)}$  dépend à la fois de  $b_1$  et  $b_2$ . D'après l'équation (5.15a),  $b_1$  multiplie un  $\sin \phi^2$  tandis que  $b_2$  est associé à un  $\cos \phi^2$ . En premier lieu, il y a le cas trivial où les deux éléments seraient d'amplitude nulle, alors le spectre serait inexistant. Un autre cas évident serait celui où ils sont similaires en amplitude,  $b_1 = b_2 \neq 0$ , alors le patron deviendrait isotrope selon  $\phi$ , par identité trigonométrique. Dans les cas intermédiaires, soit lorsque l'un des deux est nul, on obtient deux lobes symétriquement opposés et positionnés différemment en angle,  $[0^\circ, 180^\circ]$  ou  $[90^\circ, 270^\circ]$ , selon lequel des deux éléments est non nul. Finalement, si les deux éléments sont égaux en amplitude mais de signe opposé,  $b_1 = -b_2$ , alors on trouve quatre lobes gouvernés par  $I_{s \rightarrow p}^{s(2\omega)} \sim \cos(2\phi)^2$ .

Ensuite, le cas  $I_{p \rightarrow s}^{s(2\omega)} \sim \sin(2\phi)^2$  de l'équation (5.6b) nécessite peu d'explication compte tenu qu'il conservera toujours son aspect à quatre lobes sauf si  $b_1 = b_2$ . Autrement, ce n'est que l'amplitude du signal qui variera en fonction de  $(b_2 - b_1)^2$ . Celle-ci sera maximale lorsque les deux éléments sont de signe opposé mais de même grandeur.

Enfin, le patron de polarisation  $p \rightarrow p$  montre plusieurs tendances intéressantes dues à ces trois éléments indépendants. En premier lieu, si  $b_3 = 0$ , on retrouve le cas présenté précédemment du  $I_{s \rightarrow p}^{s(2\omega)}$  soit au maximum quatre lobes. Sinon, le tout est plus complexe mais se résume par une disparition progressive de deux des quatre lobes plus  $|b_3|$  diverge de 0, et ce peu importe les valeurs de  $b_1$  et  $b_2$ . Une figure démontrant quatre lobes aura donc nécessairement un  $b_3$  très près de 0. Cette observation permet donc de borner  $b_3$ .

### 5.1.3 Résumé : GaAs

Au bilan, le GaAs montrera les dépendances en angle azimutal  $\phi$  tabulées dans le tableau 5.I, pour les différentes paires de polarisations. L'émission de GSH du volume cristallin est définitivement moins malléable au niveau de l'anisotropie compte tenu de l'unique paramètre  $a_1$  impliqué. Aussi, le signal provenant de la surface montre une intensité plus importante que celui émanant du volume cristallin. Il sera donc intéressant de constater la présence ou l'absence de la GSH volumique à travers l'émission de surface dans les patrons expérimentaux. D'autre part, dans tous les cas  $I_{ss}$  est nul ce qui nous permet, au niveau du montage expérimental, de tester le parallélisme du laser avec

TABLEAU 5.I. Anisotropie approximative de l'intensité de GSH selon les configurations de polarisations pour le GaAs. Les intensités  $I_{cs}$  et  $I_{cp}$  réfèrent aux paires d'une polarisation circulaire vers une polarisation linéaire  $s$  ou  $p$ .

	Volume [ $\times 10^{18}W/m^2$ ]	Surface [ $\times 10^{33}W/m^2$ ]	Équations
$I_{ss}$	0	0	(5.6a) et (5.13a)
$I_{ps}$	$(a_1)^2 \cos(2\phi)^2$	$(b_2 - b_1)^2 \sin(2\phi)^2$	(5.6b) et (5.13b)
$I_{sp}$	$(a_1)^2 \sin(2\phi)^2$	$(b_1 \sin \phi^2 + b_2 \cos \phi^2)^2$	(5.8a) et (5.15a)
$I_{pp}$	$(a_1)^2 \sin(2\phi)^2$	$(b_1 \sin \phi^2 + b_2 \cos \phi^2 + b_3)^2$	(5.8b) et (5.15b)
<hr/>			
$I_{cs}$	$(a_1)^2 \sin(2\phi)^2$	$(b_1 \sin \phi^2 + b_2 \cos \phi^2)^2$	(5.5) et (5.12)
$I_{cp}$	$(a_1)^2 \cos(2\phi)^2$	$(b_2 - b_1)^2 \sin(2\phi)^2$	(5.7) et (5.14)

la table optique d'une part, et d'autre part, de vérifier l'orientation cristalline du GaAs. Les couples de polarisation circulaire puis linéaire ne nous apprennent rien de nouveau et ne seront pas à l'étude dans la section résultats mais pourraient éventuellement être intéressants à considérer comme une autre preuve que le signal reçu est le bon.

## 5.2 Résultats du GaAs

Les résultats obtenus pour le GaAs sont présentés sous deux différents aspects : premièrement via la dépendance en puissance du signal qui permet de confirmer la nature de ce dernier et deuxièmement par l'analyse des patrons d'anisotropie de GSH. La puissance incidente est contrôlée via le FOD, et son analyse nécessite sa conversion avec l'angle du filtre fourni par le manufacturier. Une tentative de régression aux courbes théoriques est ensuite effectuée et accompagnée d'une généralisation de la théorie présentée précédemment à une face cristalline légèrement différente de celle attendue. Quant aux détails de la prise de mesures, il est à noter que l'échantillon fut placé directement à la suite du couple de MD et non dans le cryostat, car une dépendance en température n'est pas pertinente ici. En conséquence, l'alignement de ce dernier est plus critique, puisque posé sur une monture distincte. L'angle d'incidence est d'environ  $45^\circ$ .

### 5.2.1 Dépendance en puissance du signal de GSH

La figure 5.4 montre la dépendance en puissance de l'intensité d'émission de GSH en fonction de l'intensité incidente, soit en terme de l'angle du FOD. Selon le fabricant Thorlabs, cette optique est conçue pour transmettre de moins en moins l'intensité incidente plus l'angle  $\Phi$  est grand. Suivant l'équation décrite ci-dessous, comme  $I \approx |E|^2$ ,

$$(a) \quad I^{(\omega)} = 10^{-m(\Phi-a)}, \quad (b) \quad I^{(2\omega)} = [I^{(\omega)}]^b, \quad (5.16)$$

où la constante  $m = 0.0148$  selon le manufacturier et la variable  $a$  est présente car les données ne sont pas normalisées. Un ajustement doit donc être effectué. Normalement pour la GSH, on s'attend à ce que  $b = 2$ . C'est-à-dire que le champ électrique de GSH

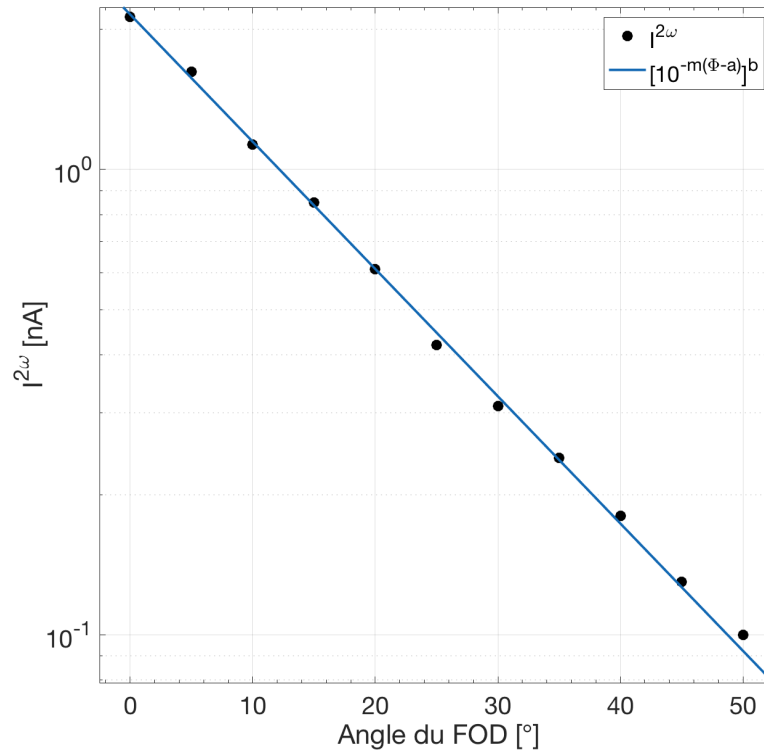


FIGURE 5.4: Dépendance en puissance de l'intensité signal de GSH du GaAs par rapport à l'intensité incidente. La droite obtenue à une pente de  $b = 2.004 \approx 2$  avec une constante  $m = 0.01365$  en comparaison avec  $m = 0.0148$  fournit par Thorlabs. La variable  $a = 12.18^\circ$  réfère à un décalage en angle associé à normalisation,  $I^{(2\omega)}(a) = 1$ .

produit est proportionnel au carré du champ électrique incident, tels que les équations (5.5), (5.7), (5.12) et (5.14) le stipulent. L'ajustement de chacun de ces paramètres nous retourne  $m = 0.01365$ ,  $a = 12.18^\circ$  et  $b = 2.004 \approx 2$ . On obtient donc bel et bien une dépendance de puissance qui confirme que le signal qui se rend au détecteur est effectivement de la GSH oscillant à  $2\omega$ . La grandeur du paramètre  $a$  équivaut à une intensité de  $I^{(2\omega)}(a) = 1$ , ce qui le relie directement à la normalisation des données expérimentales. D'autre part, dans le contexte de la prise de mesures, on peut remarquer que les angles inscrits sur l'optique sont bien espacés entre eux alors qu'en revanche l'origine de l'échelle est très arbitraire. En effet, la roulette de densités optiques variables débute par une section sans variation, ce qui rend les premières données près de l'origine incertaines, comme il y a une frontière plus ou moins définie ( $\approx 5^\circ$ ) où la variation commence. Il était également difficile d'ajuster précisément l'angle désiré compte tenu du manque de point de référence entre le montage et la roulette. Ces constats influent une incertitude maximale d'environ  $2^\circ$  aux mesures. Finalement, l'ajout d'un filtre coupant le  $400nm$  devant le détecteur redonne un signal nul, attestant à nouveau la conclusion.

### 5.2.2 Analyse des patrons d'anisotropie de la GSH

L'anisotropie du GaAs est obtenue en plaçant l'échantillon au delà de la paire de MD, en utilisant une lentille de petite distance focale pour focaliser le faisceau incident et créer l'angle  $\theta_0 \approx 45^\circ$  sur le plan cristallin. Les résultats sont présentés sur la figure 5.5, où tous des patrons sont normalisés sur  $I_{p \rightarrow s}^{s(2\omega)}$ . La première observation qui saute aux yeux est l'absence de signal pour le cas  $I_{s \rightarrow s}^{s(2\omega)}$ . Ce résultat peu impressionnant est néanmoins capital, car c'est exactement ce qui est prédit par les équations (5.6a) et (5.13a). Par contre, cela ne nous permet ni de confirmer la présence de la contribution du volume et de la surface, ni de déterminer si seulement une des deux est mesurée. Pour répondre à cette question il faut se rappeler qu'une des deux contributions est tournée de  $45^\circ$  par rapport à l'autre, avec une contribution de surface majoritaire. Ainsi, on devrait trouver à la fois des pics positionnés à  $90^\circ$  les uns par rapport aux autres et des pics secondaires d'amplitude moindre entre ces derniers. Puisque ce n'est pas le cas ici, on peut affirmer que seulement la contribution de la surface est présente.

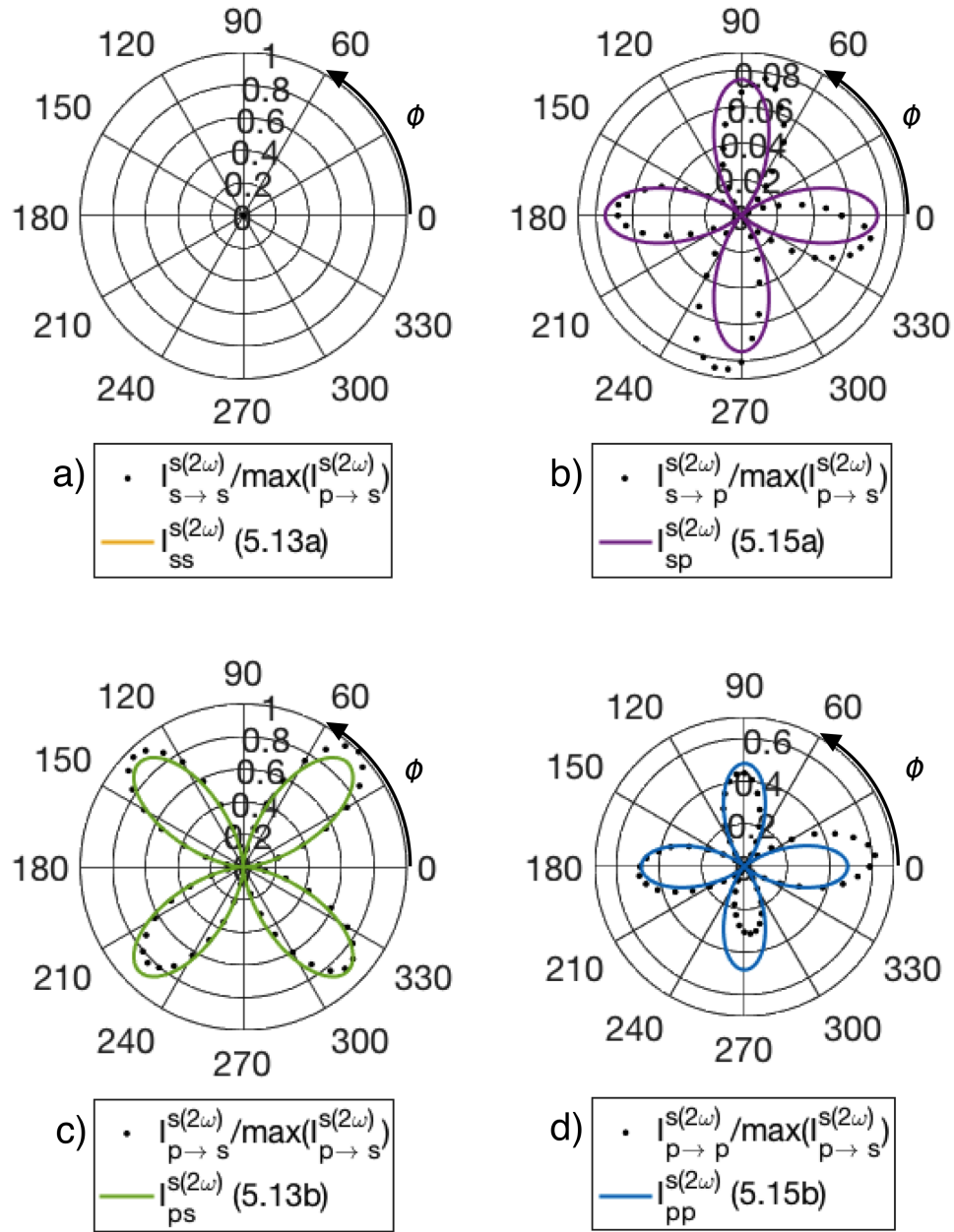


FIGURE 5.5: Patrons d'anisotropie expérimentaux de GSH du GaAs accompagnés des courbes théoriques de surface. Les intensités sont normalisées sur  $I_{p \rightarrow s}^{s(2\omega)}$ . On constate qu'il n'y a pas de contribution du volume cristallin et qu'une asymétrie est présente par rapport à la théorie. L'amplitude des patrons théoriques est ajustée pour épouser le mieux possible les données expérimentales. L'incertitude est de la dimension des points. En (a), le patron est nul tandis que les patrons (b) et (d) sont tournés de  $45^\circ$  par rapport à (c).

De plus, on remarque une asymétrie marquée entre les pics d'un même patron alors que ce phénomène n'est pas permis par la théorie présentée plutôt. En effet, il faut considérer un autre problème relié au montage pour comprendre cet aspect. Il s'avère que la monture sur lequel l'échantillon était placé pouvait bouger selon l'axe  $z$  et effectuer une rotation par rapport à l'axe  $x$  et  $y$ . Par conséquent, il était très difficile d'aligner le plan cristallin (100) du GaAs perpendiculairement à la propagation du faisceau incident. On se retrouvait donc avec une orientation approximative versus celle désirée. Heureusement, les tenseurs de susceptibilité peuvent être modifiés pour représenter les plans voulus [51]. Pour ce faire, les matrices  $V$  de l'équation (4.20) sont modifiées selon,

$$V' = V \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \alpha & -\sin \alpha \\ 0 & \sin \alpha & \cos \alpha \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos \beta & 0 & \sin \beta \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \beta & 0 & \cos \beta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos \gamma & -\sin \gamma & 0 \\ \sin \gamma & \cos \gamma & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad (5.17)$$

avec  $R_x$ ,  $R_y$  et  $R_z$  les matrices de rotation tridimensionnelles. L'équation (4.29) est modifiée en remplaçant ses matrices  $V$  par les nouvelles  $V'$ . On a donc trois nouveaux paramètres à optimiser, les angles  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ , qui représentent des rotations selon les axes cristallins ([100], [010], [001]) respectivement. L'effet de la rotation selon l'axe  $z$  est simplement d'associer les courbes théoriques possédant des pics bien positionnés à des angles de  $n\pi/4$  à ceux expérimentaux qui ne sont pas exactement placés ainsi. Les deux autres rotations vont toutefois modifier les amplitudes entre les pics. En guise de résultats, la figure 5.6 est une illustration imparfaite de ces effets. En posant  $\gamma = 5^\circ$ ,  $\alpha = 2^\circ$  et  $\beta = 181^\circ$ , on parvient à approcher les données expérimentales aux courbes théoriques. La correspondance est notable au niveau des extremums qui sont presque aux mêmes endroits. L'amplitude des pics n'est toutefois pas exacte, mais la tendance d'un pic à l'autre est similaire. Une analyse plus poussée aurait probablement permis d'améliorer ce résultat. Néanmoins, le résultat global est tel que l'on peut affirmer que l'asymétrie des pics est probablement due à l'orientation cristalline de l'échantillon de GaAs. En terminant, il est très intéressant de constater à quel point une petite rotation du plan cristallin influe un grand changement au niveau de l'amplitude des pics. La référence [51] en dresse de beaux exemples, dont certains patrons qui montrent six lobes.

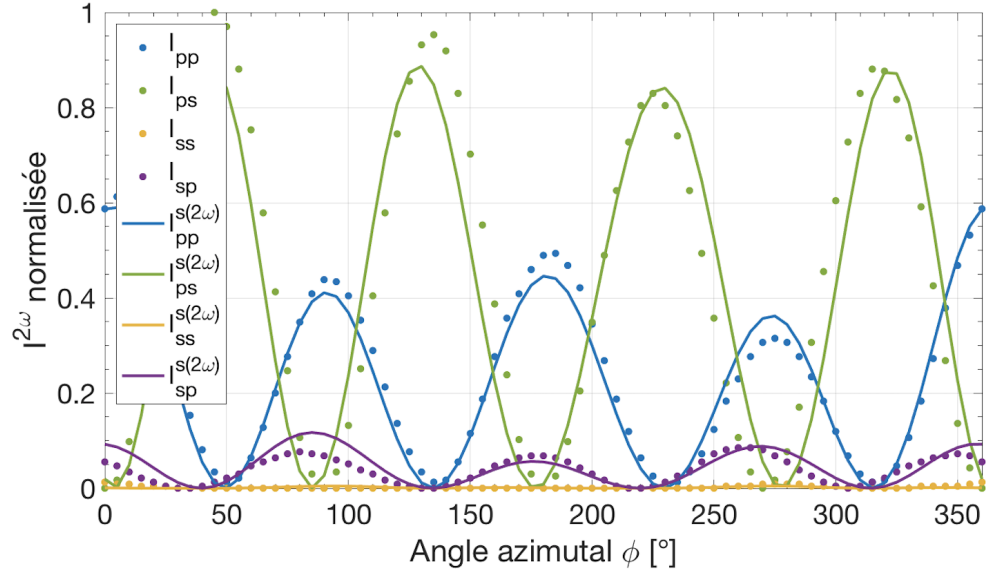


FIGURE 5.6: Patrons d'anisotropie expérimentaux de GSH du GaAs accompagnés des courbes théoriques modifiées par l'effet des matrices de rotation ( $\alpha = 2^\circ$ ,  $\beta = 181^\circ$ ,  $\gamma = 5^\circ$ ) sur le tenseur de susceptibilité non linéaire. L'amplitude des patrons a été modulée pour les voir ensemble. La correspondance n'est pas parfaite, mais elle est convenable pour affirmer que l'orientation cristalline est à l'origine de l'asymétrie des pics.

### 5.3 Application au cuprate Haut-Tc Nd-LSCO

Dans le cas du Nd-LSCO, le vecteur de polarisation de GSH, donné par la somme des éléments de l'équation (4.8), provient en bonne approximation à température supérieure à  $T^*$ , d'une contribution dipolaire électrique de la surface, normalement dominante, décrite par un tenseur de susceptibilité  $\Delta_{ijk}$ , d'une contribution du volume cristallin  $\chi_{ijkl}^q$ , émanant du quadrupôle électrique (polarisation dipolaire de second ordre) et finalement, d'une contribution du dipôle magnétique  $\Gamma_{ijk}^m$  [44, 27]. Le premier terme volumique de la contribution dipolaire électrique est nul compte tenu de la structure centrosymétrique du cristal, tel qu'il est montré à l'équation (4.9). Cependant, sous  $T^*$ , on suppose que la symétrie d'inversion temporelle est brisée. Ainsi, cet élément dipolaire électrique inscrit dans le tenseur polaire  $\chi_{ijk}^d$  sera permis et dominant devant  $\chi_{ijkl}^q$ . De plus, le tenseur dipolaire magnétique ne sera pas le même  $\Gamma_{ijk}^m \neq \Gamma_{ijk}^{mT^*}$  [27]. Le vecteur de polarisation de GSH avec la fonction  $\delta(\vec{r} - 0^+)$  illustrant une interaction limitée à la surface s'écrit,

( $T > T^*$ ) :

$$\begin{aligned} \mathbf{P}_{i_{eff}}^{(2\omega)}(\mathbf{r}) &= \sum_{jk} [\Delta_{ijk} \mathbf{E}'_j(\mathbf{r}) \mathbf{E}'_k(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r} - 0^+) + \frac{c}{i2\omega} \nabla \times \Gamma_{ijk}^m \mathbf{E}'_j(\mathbf{r}) \mathbf{E}'_k(\mathbf{r})] + \sum_{jkl} \chi_{ijkl}^q \mathbf{E}'_j(\mathbf{r}) \frac{\partial}{\partial x_k} \mathbf{E}'_l(\mathbf{r}) \\ &\equiv \mathbf{P}_i^{s(2\omega)}(\mathbf{r}) + \frac{c}{i2\omega} \nabla \times \mathbf{M}_i^{vm(2\omega)}(\mathbf{r}) + \mathbf{P}_i^{vq(2\omega)}(\mathbf{r}), \end{aligned}$$

( $T < T^*$ ) :

$$\begin{aligned} \mathbf{P}_{i_{eff}}^{(2\omega)}(\mathbf{r}) &= \sum_{jk} [\Delta_{ijk} \mathbf{E}'_j(\mathbf{r}) \mathbf{E}'_k(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r} - 0^+) + \chi_{ijk}^d \mathbf{E}'_j(\mathbf{r}) \mathbf{E}'_k(\mathbf{r}) + \frac{c}{i2\omega} \nabla \times \Gamma_{ijk}^{mT^*} \mathbf{E}'_j(\mathbf{r}) \mathbf{E}'_k(\mathbf{r})] \\ &\equiv \mathbf{P}_i^{s(2\omega)}(\mathbf{r}) + \mathbf{P}_i^{vd(2\omega)}(\mathbf{r}) + \frac{c}{i2\omega} \nabla \times \mathbf{M}_i^{vmT^*(2\omega)}, \end{aligned} \tag{5.18}$$

De plus, pour le Nd-LSCO, le tenseur diélectrique est donné par l'équation (4.23). Les quatre contributions seront traitées indépendamment, en débutant par le terme de surface.

### 5.3.1 Comportement de la surface : $\mathbf{P}_i^{s(2\omega)}(\mathbf{r})$

Tout d'abord, la symétrie d'inversion est toujours brisée à la surface d'un cristal. Ceci implique que la GSH de surface existe dans les premières couches atomiques sous la surface [44]. La symétrie appropriée pour la surface (001) du Nd-LSCO peut être décrite par le tenseur de susceptibilité du groupe ponctuel  $C_{4v}$  où  $4mm$  (#13). Ce tenseur (sans dispersion), ayant presque la même symétrie que celui de surface du GaAs, contient sept éléments dont certains sont égaux entre eux, sauf pour l'élément  $\Delta_{zzz}$  [44],

$$\Delta_{ijk}(x, y, z) = \begin{bmatrix} 0 & 0 & \Delta_{xxz} \\ 0 & 0 & 0 \\ \Delta_{xzx} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \Delta_{yyz} \\ 0 & \Delta_{yzy} & 0 \\ \Delta_{zxx} & 0 & 0 \\ 0 & \Delta_{zyy} & 0 \\ 0 & 0 & \Delta_{zzz} \end{bmatrix}, \text{ avec, } \begin{cases} \Delta_{xxz} = \Delta_{xzx} = \Delta_{yyz} = \Delta_{yzy} = a_1, \\ \Delta_{zxx} = \Delta_{zyy} = a_2, \\ \Delta_{zzz} = a_3, \end{cases} \tag{5.19}$$



où les coefficients  $a_1$  et  $a_2$  sont réels. Si l'on applique la transformation de coordonnées entre celui du faisceau laser incident et les axes cristallins suivant l'équation (4.29), on obtient  $\Delta_{ijk}(s, \kappa, z) = \Delta_{ijk}(x, y, z)$ . On trouve alors, dans la notation contractée,

$$\Delta'_{il} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & a_1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & a_1 & 0 & 0 \\ a_2 & a_2 & a_3 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad (5.20)$$

dont les éléments tensoriels ne montrent pas de dépendance selon l'angle azimutal  $\phi$ , ce qui signifie que la contribution de surface est isotrope sur toute la plage de température. Passons maintenant à la résolution des champs de GSH.

En appliquant le formalisme de Green décrit par l'équation (4.36) et suivant les mêmes étapes décrites dans l'annexe II, on obtient le champ électrique de GSH en polarisation  $s$  via la résolution de l'équation (4.38a),

$$E_s^{s(2\omega)} = \frac{i\tilde{\Omega}^2 T_{10}^s}{2\varepsilon_0 W^s} E_s E_p f_s \Delta'_{15}, \quad (5.21)$$

qui ne contient qu'un terme en polarisation circulaire. Il ne devrait donc pas y avoir de champ de GSH émanant en polarisation  $s$  provenant d'une polarisation incidente  $s$  ou  $p$ ,

$$(a) \quad E_{s \rightarrow s}^{s(2\omega)} = 0, \quad (b) \quad E_{p \rightarrow s}^{s(2\omega)} = 0. \quad (5.22)$$

D'autre part, toujours en suivant les étapes de l'annexe II, la composante en polarisation  $p$  de la GSH, obtenue de l'équation (4.38b), est donnée par l'équation suivante,

$$E_p^{s(2\omega)} = \frac{i\tilde{\Omega}^2 T_{10}^p}{2\varepsilon_0 W^p} [E_s^2 F_s \Delta'_{31} + E_p^2 (f_c^2 \Delta'_{32} + f_s^2 \Delta'_{33} - 2F_c f_c f_s \Delta'_{24})], \quad (5.23)$$

qui contient deux termes associés aux polarisations incidentes linéaires. Il n'y a pas de signal émanant d'une polarisation circulaire. En somme, on obtient les deux différents champs électriques isotropes de GSH, avec  $a_1$ ,  $a_2$  et  $a_3$  les trois éléments tensoriels,

$$\begin{aligned} (a) \quad E_{s \rightarrow p}^{s(2\omega)} &= \frac{i\tilde{\Omega}^2 T_{10}^p}{2\varepsilon_0 W^p} a_2 F_s E_s^2, \\ (b) \quad E_{p \rightarrow p}^{s(2\omega)} &= \frac{i\tilde{\Omega}^2 T_{10}^p}{2\varepsilon_0 W^p} (a_2 f_c^2 + a_3 f_s^2 - 2a_1 F_c f_c f_s) E_p^2. \end{aligned} \quad (5.24)$$

### 5.3.2 Comportement du volume cristallin

Les sous-sections qui suivent, traitent des trois contributions du volume cristallin en débutant par les termes dipolaires magnétiques  $\mathbf{M}_i^{vm(2\omega)}(\mathbf{r})$  et  $\mathbf{M}_i^{vmT^*(2\omega)}(\mathbf{r})$ , suivit du terme quadrupolaire électrique  $\mathbf{P}_i^{vq(2\omega)}(\mathbf{r})$  et finalement le terme dipolaire électrique  $\mathbf{P}_i^{vd(2\omega)}(\mathbf{r})$  permis sous la température caractéristique du pseudogap. Ensuite, un bilan des résultats permettra de synthétiser les signaux attendus.

#### 5.3.2.1 Dipôle magnétique : $\mathbf{M}_i^{vm(2\omega)}(\mathbf{r})$ et $\mathbf{M}_i^{vmT^*(2\omega)}(\mathbf{r})$

La polarisation de GSH émanant du dipôle magnétique devrait être différente au passage de la température  $T^*$  du pseudogap. Tel qu'il est mentionné dans la description du pseudogap dans le chapitre 2, à haute température ( $\mathbf{M}_i^{vm(2\omega)}$ ) la symétrie du Nd-LSCO est  $I4/mmm$  (#139) tandis qu'une fois dans la phase pseudogap, elle devient  $\bar{m}mm$  ( $\mathbf{M}_i^{vmT^*(2\omega)}$ ). Les deux tenseurs de susceptibilité magnéto-optique non linéaires sont similaires sur le nombre d'éléments tensoriels mais diffèrent qu'en à leurs valeurs. Commençons par étudier la symétrie  $I4/mmm$ , décrite par le tenseur  $\Gamma_{ijk}^m$  [52, 27],

$$\Gamma_{ijk}^m(x, y, z) = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \Gamma_{xyz}^m \\ 0 & \Gamma_{xzy}^m & 0 \\ 0 & 0 & \Gamma_{yxz}^m \\ 0 & 0 & 0 \\ \Gamma_{yzx}^m & 0 & 0 \\ 0 & \Gamma_{zxy}^m & 0 \\ \Gamma_{zyx}^m & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \text{ avec, } \begin{cases} \Gamma_{xyz}^m = -\Gamma_{yxz}^m = b_1, \\ \Gamma_{xzy}^m = -\Gamma_{yzx}^m = -\Gamma_{zxy}^m = \Gamma_{zyx}^m = b_2, \end{cases} \quad (5.25)$$

qui contient deux éléments indépendants  $b_1$  et  $b_2$ . La transformation de ce tenseur dans les coordonnées du faisceau laser respecte  $\Gamma_{ijk}^m(x, y, z) = \Gamma_{ijk}^m(s, \kappa, z)$  et ce dernier ne peut pas être écrit dans la notation contractée usuelle car la permutation intrinsèque est applicable uniquement sur les deux premiers indices  $i$  et  $j$  pour les processus magnétiques.

On se doit donc de travailler directement avec  $\Gamma_{ijk}^m$ . Ainsi, ceci permet de résoudre l'intégrale de Green, et de trouver des champs de GSH, isotropes selon l'angle azimutal. Celui décrivant une GSH en polarisation  $s$ , donné via les étapes de l'annexe II s'écrit,

$$E_s^{vm(2\omega)} = -\frac{c\tilde{\Omega}^2 T_{10}^s}{2\varepsilon_0 \omega W^s} \frac{E_p^2 (\kappa + w^p) f_c f_s (\Gamma_{sz\kappa}^m + \Gamma_{s\kappa z}^m)}{W^s + 2w^p}, \quad (5.26)$$

dont l'unique terme est en polarisation incidente  $p$ ,

$$\begin{aligned} (a) \quad E_{s \rightarrow s}^{vm(2\omega)} &= 0, \\ (b) \quad E_{p \rightarrow s}^{vm(2\omega)} &= -\frac{c\tilde{\Omega}^2 T_{10}^s}{2\varepsilon_0 \omega W^s} \frac{(b_1 + b_2) f_c f_s (\kappa + w^p) E_p^2}{W^s + 2w^p}. \end{aligned} \quad (5.27)$$

Par la suite, le champ de GSH associé à une polarisation linéaire  $p$  s'exprime,

$$E_p^{vm(2\omega)} = \frac{c\tilde{\Omega}^2 T_{10}^p}{4\varepsilon_0 \omega W^p} \frac{E_s E_p [2\kappa F_s f_c (\Gamma_{z\kappa s}^m + \Gamma_{zs\kappa}^m) - (w^s + w^p) F_c f_s (\Gamma_{\kappa zs}^m + \Gamma_{\kappa sz}^m)]}{W^p + w^s + w^p}, \quad (5.28)$$

avec qu'un seul terme en polarisation circulaire. Il n'y a donc pas de contribution provenant d'une polarisation linéaire vers une GSH en polarisation  $p$ ,

$$(a) \quad E_{s \rightarrow p}^{vm(2\omega)} = 0, \quad (b) \quad E_{p \rightarrow p}^{vm(2\omega)} = 0. \quad (5.29)$$

Ainsi, pour la symétrie  $I4/mmm$  l'émission est isotrope, avec une seule contribution  $E_{p \rightarrow s}^{vm(2\omega)}$ , les autres étant zéros. En abaissant la température en dessous de  $T^*$ , la symétrie sera plutôt représentée par le tenseur axial invariant sous l'inversion temporelle  $\bar{mmm}$ ,

$$\Gamma_{ijk}^{mT^*}(x, y, z) = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \Gamma_{xyz}^{mT^*} \\ 0 & \Gamma_{xzy}^{mT^*} & 0 \\ 0 & 0 & \Gamma_{yxz}^{mT^*} \\ 0 & 0 & 0 \\ \Gamma_{yzx}^{mT^*} & 0 & 0 \\ 0 & \Gamma_{zxy}^{mT^*} & 0 \\ \Gamma_{zyx}^{mT^*} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad \text{avec,} \quad \begin{cases} \Gamma_{xyz}^{mT^*} = -\Gamma_{yxz}^{mT^*} = b_3, \\ \Gamma_{xzy}^{mT^*} = -\Gamma_{zxy}^{mT^*} = b_4, \\ \Gamma_{yzx}^{mT^*} = -\Gamma_{zyx}^{mT^*} = b_5, \end{cases} \quad (5.30)$$

qui contient cette fois six éléments non nuls regroupés en trois paramètres  $b_3$ ,  $b_4$  et  $b_5$  [52, 27]. Comme auparavant, ce tenseur ne s'écrit pas en notation contractée. Cependant, le changement du système de coordonnées donne un résultat bien différent,

$$\Gamma_{ijk}^{mT*}(s, \kappa, z) = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & b_3 \\ (b_4 + b_5) \sin 2\phi/2 & b_4 \sin \phi^2 - b_5 \cos \phi^2 & 0 \\ 0 & 0 & -b_3 \\ 0 & 0 & 0 \\ b_5 \sin \phi^2 - b_4 \cos \phi^2 & -(b_4 + b_5) \sin 2\phi/2 & 0 \\ -(b_4 + b_5) \sin 2\phi/2 & b_5 \cos \phi^2 - b_4 \sin \phi^2 & 0 \\ b_4 \cos \phi^2 - b_5 \sin \phi^2 & (b_4 + b_5) \sin 2\phi/2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}. \quad (5.31)$$

En effet,  $\Gamma_{ijk}^{mT*}$  n'est pas isotrope. L'anisotropie, bien présente, se reflète dans les champs de GSH, d'abord pour la polarisation linéaire  $s$ , on détermine,

$$E_s^{vmT*}(2\omega) = -\frac{c\tilde{\Omega}^2 T_{10}^s}{4\varepsilon_0 \omega W^s} \left[ \frac{E_s E_p (2\kappa + w^s + w^p) f_s \Gamma_{szs}^{mT*}}{W^s + w^s + w^p} + \frac{2E_p^2 (\kappa + w^p) f_c f_s (\Gamma_{sz\kappa}^{mT*} + \Gamma_{s\kappa z}^{mT*})}{W^s + 2w^p} \right], \quad (5.32)$$

pour lequel une polarisation incidente linéaire  $p$  contribue. Ceci implique que,

$$\begin{aligned} (a) \quad E_{s \rightarrow s}^{vmT*}(2\omega) &= 0, \\ (b) \quad E_{p \rightarrow s}^{vmT*}(2\omega) &= -\frac{c\tilde{\Omega}^2 T_{10}^s}{2\varepsilon_0 \omega W^s} \frac{(b_3 + b_4 \sin \phi^2 - b_5 \cos \phi^2) f_c f_s (\kappa + w^p) E_p^2}{W^s + 2w^p}. \end{aligned} \quad (5.33)$$

D'autre part, le champ de GSH en polarisation  $p$  s'énonce comme suit,

$$E_p^{vmT*}(2\omega) = \frac{c\tilde{\Omega}^2 T_{10}^p}{4\varepsilon_0 \omega W^p} \left[ \frac{2E_p^2 f_c (\kappa F_s f_c \Gamma_{z\kappa\kappa}^{mT*} - w^p F_c f_s \Gamma_{\kappa z\kappa}^{mT*})}{W^p + 2w^p} - \frac{2E_s^2 w^s F_s \Gamma_{zss}^{mT*}}{W^p + 2w^s} + \frac{E_s E_p [2\kappa F_s f_c (\Gamma_{z\kappa s}^{mT*} + \Gamma_{zs\kappa}^{mT*}) - (w^s + w^p) F_c f_s (\Gamma_{\kappa zs}^{mT*} + \Gamma_{\kappa sz}^{mT*})]}{W^p + w^s + w^p} \right], \quad (5.34)$$

qui contient les trois composantes associées à chacune des polarisations. Plus spécifiquement, on peut écrire les deux équations ci-après,

$$\begin{aligned}
 (a) \quad E_{s \rightarrow p}^{vmT^*(2\omega)} &= -\frac{c\tilde{\Omega}^2 T_{10}^p}{2\varepsilon_0 \omega W^p} \frac{(b_4 + b_5) \sin 2\phi F_s w^s E_s^2}{W^p + 2w^s}, \\
 (b) \quad E_{p \rightarrow p}^{vmT^*(2\omega)} &= -\frac{c\tilde{\Omega}^2 T_{10}^p}{2\varepsilon_0 \omega W^p} \frac{(b_4 + b_5) \sin 2\phi f_c (\kappa F_s f_c + w^p F_c f_s) E_p^2}{W^p + 2w^p}.
 \end{aligned} \tag{5.35}$$

Pour bien comprendre les différents patrons possibles de chacune des paires de polarisations, la figure 5.7 est présentée avec  $b_3 = 0$ ,  $b_4 = 1$  et  $b_5 = 1$ . Le signal  $I_{s \rightarrow s}^{vmT^*(2\omega)}$  est inexistant tandis que les trois autres montrent quatre lobes. Ce n'est toutefois pas toujours le cas. Effectivement, les équations (5.35) seront nulles si  $b_4 = -b_5$  et  $I_{p \rightarrow s}^{vmT^*(2\omega)}$  le sera aussi si l'on ajoute  $b_3 = -1$ . Dans ce cas, si  $b_3 \neq -1$ , on trouve une tendance isotrope. Autrement,  $I_{p \rightarrow s}^{vmT^*(2\omega)}$  sera formé de deux lobes si  $b_4 = b_5$  et  $b_3 = [-1, 1]$ . Ces lobes seront symétriquement opposés et verticaux si  $b_4$  et  $b_5$  sont de signes opposés à  $b_3$  et horizontaux dans l'autre cas de figure. L'anisotropie quadruple de  $I_{p \rightarrow s}^{vmT^*(2\omega)}$  est présente uniquement si  $b_3 \neq [-1, 1]$ . Les deux signaux de GSH polarisés  $p$  dépendent de l'amplitude  $(b_4 + b_5)$  et montreront sans cesse quatre pics grâce au facteur  $\sin 2\phi$ .

### 5.3.2.2 Quadrupôle électrique : $\mathbf{P}_i^{vq(2\omega)}(\mathbf{r})$

Passons maintenant à l'émission volumique provenant du moment quadrupolaire électrique décrit par un vecteur de polarisation de GSH  $\mathbf{P}_i^{vq(2\omega)}(\mathbf{r})$ . Toujours définit par le groupe d'espace le  $I4/mmm$  (#139) le Nd-LSCO est spécifié par un tenseur de susceptibilité non linéaire d'ordre quatre avec 21 éléments non nuls, explicités à l'équation (5.44). Toutefois, seulement huit éléments sont réellement indépendants lorsque la symétrie de permutation intrinsèque est considérée dans un milieu non dispersif [44],

$$\begin{aligned}
 (a) \quad \chi_{xxxx}^q &= \chi_{yyyy}^q = c_1, & (e) \quad \chi_{xyxy}^q &= \chi_{yxxy}^q = \chi_{xyyx}^q = \chi_{yxyx}^q = c_4, \\
 (b) \quad \chi_{xxyy}^q &= \chi_{yyxx}^q = c_2, & (f) \quad \chi_{yzyz}^q &= \chi_{zxzx}^q = \chi_{zyyz}^q = \chi_{zxzx}^q = c_5, \\
 (c) \quad \chi_{xxzz}^q &= \chi_{yyzz}^q = c_3, & (g) \quad \chi_{yzzy}^q &= \chi_{xzzx}^q = \chi_{zyzy}^q = \chi_{zxzx}^q = c_6, \\
 (d) \quad \chi_{zzzz}^q &= c_8, & (h) \quad \chi_{zzzy}^q &= \chi_{zzxx}^q = c_7.
 \end{aligned} \tag{5.36}$$

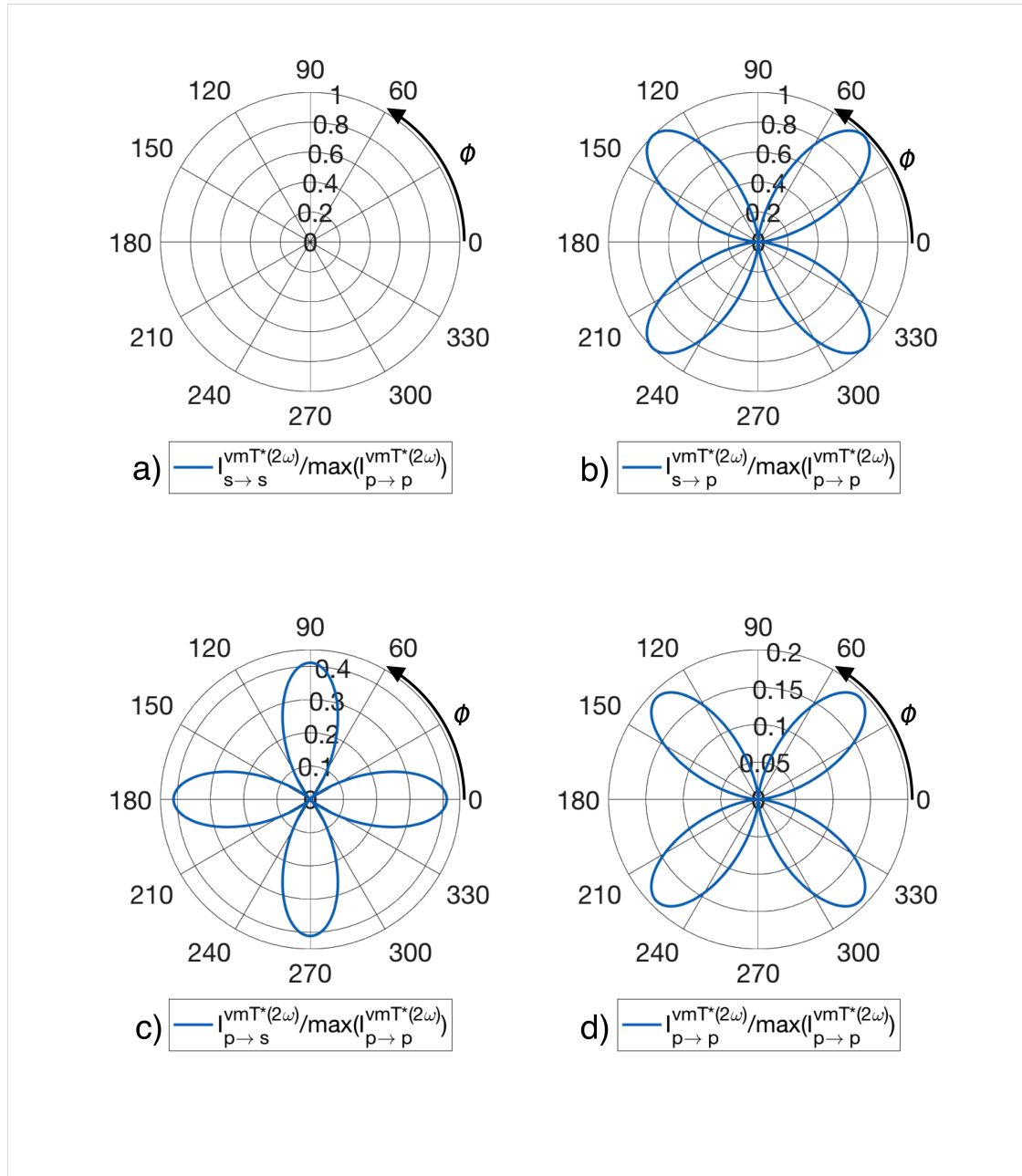


FIGURE 5.7: Intensités théoriques des signaux de GSH émanant du moment dipolaire magnétique du volume cristallin pour les différentes paires de polarisations dans la phase pseudogap (sous  $T^*$ ) définies aux équations (5.27) et (5.29). Ici, les variables valent  $b_3 = 0$ ,  $b_4 = 1$  et  $b_5 = 1$ . Les intensités sont normalisées sur la valeur maximale du cas  $I_{p \rightarrow p}^{vmT^*(2\omega)}$ . L'angle d'incidence est fixé à  $\theta_0 = 70^\circ$  avec une longueur d'onde de  $\lambda = 800nm$ . À titre indicatif, l'intensité relative  $\max(I_{p \rightarrow p}^{vmT^*(2\omega)}) = 2.41 \times 10^{22} W/m^2$ . En (a), le patron est nul tandis que les patrons (b) et (d) sont tournés de  $45^\circ$  par rapport à (c).

Pour obtenir la polarisation de GSH, il faut ensuite effectuer le changement de coordonnées pour travailler dans celles du faisceau incident. La transformation du tenseur  $\chi_{ijkl}^q(x, y, z)$  est obtenue par l'équation (4.29) et permet de trouver le tenseur  $\chi_{ijkl}^q(s, \kappa, z)$ ,

$$\begin{aligned}
(a) \quad & \chi_{ssss}^q = \chi_{\kappa\kappa\kappa\kappa}^q = [3c_1 + c_2 + 2c_4 + (c_1 - c_2 - 2c_4) \cos 4\phi] / 4, \\
(b) \quad & \chi_{ss\kappa\kappa}^q = \chi_{ss\kappa s}^q = \chi_{s\kappa ss}^q = -\chi_{s\kappa\kappa\kappa}^q = \chi_{\kappa s ss}^q = -\chi_{\kappa s \kappa\kappa}^q = -\chi_{\kappa\kappa s s}^q = -\chi_{\kappa\kappa\kappa s}^q \\
& = (c_1 - c_2 - 2c_4) \sin 4\phi / 4, \\
(c) \quad & \chi_{ss\kappa\kappa}^q = \chi_{\kappa\kappa ss}^q = [c_1 + 3c_2 - 2c_4 + (c_2 - c_1 + 2c_4) \cos 4\phi] / 4, \\
(d) \quad & \chi_{s\kappa\kappa s}^q = \chi_{s\kappa s s}^q = \chi_{\kappa s s s}^q = \chi_{\kappa s \kappa s}^q \\
& = [c_1 - c_2 + 2c_4 + (c_2 - c_1 + 2c_4) \cos 4\phi] / 4 \tag{5.37} \\
(e) \quad & \chi_{sszz}^q = \chi_{\kappa\kappa zz}^q = c_3, \\
(f) \quad & \chi_{szsz}^q = \chi_{\kappa z \kappa z}^q = \chi_{zs sz}^q = \chi_{z\kappa\kappa z}^q = c_5, \\
(g) \quad & \chi_{szzs}^q = \chi_{\kappa z z \kappa}^q = \chi_{zs z s}^q = \chi_{z\kappa z \kappa}^q = c_6, \\
(h) \quad & \chi_{zzss}^q = \chi_{zz\kappa\kappa}^q = c_7, \\
(i) \quad & \chi_{zzzz}^q = c_8.
\end{aligned}$$

de l'équation (5.45). Le tenseur résultant possède bel et bien une dépendance sur l'angle azimutal, mais il n'est pas aisément utilisable, dû à sa dimensionnalité d'ordre quatre et au gradient sur le troisième indice inclus dans  $\mathbf{P}_i^{vq(2\omega)}$ . Pour améliorer la situation, il est judicieux d'effectuer explicitement le gradient d'abord, pour ensuite pouvoir écrire un nouveau tenseur effectif de dimension moindre. D'après les équations (4.32), et les étapes décrites dans l'annexe III, on peut alors écrire,

$$\mathbf{P}_i^{vq(2\omega)}(\mathbf{r}) = i \sum_{jl} \Lambda_{ijl}^q \mathbf{E}'_j(\mathbf{r}) \mathbf{E}'_l(\mathbf{r}), \tag{5.38}$$

qui est toujours en fonction des champs électriques à l'intérieur du cristal, soit les équations (4.30) et de  $\Lambda_{ijl}^q$  le tenseur effectif défini à l'équation (5.39). On remarque que l'indice factice  $k$  associé au gradient est absent. Ce tenseur effectif contient les composantes tensorielles suivantes, en terme des éléments du tenseur  $\chi_{ijkl}^q$  définis aux équations (5.37) et des facteurs multiplicatifs provenant des dérivées des équations (4.32),

$$\Lambda_{ijl}^q(s, \kappa, z) = \begin{bmatrix} \kappa \chi_{ss\kappa s}^q & \kappa \chi_{ss\kappa \kappa}^q & -w^p \chi_{sszz}^q \\ \kappa \chi_{s\kappa \kappa s}^q & \kappa \chi_{s\kappa \kappa \kappa}^q & 0 \\ -w^s \chi_{szzs}^q & 0 & 0 \\ \kappa \chi_{\kappa s \kappa s}^q & \kappa \chi_{\kappa s \kappa \kappa}^q & 0 \\ \kappa \chi_{\kappa \kappa \kappa s}^q & \kappa \chi_{\kappa \kappa \kappa \kappa}^q & -w^p \chi_{\kappa \kappa zz}^q \\ 0 & -w^p \chi_{\kappa zz \kappa}^q & \kappa \chi_{\kappa z \kappa z}^q \\ -w^s \chi_{zszs}^q & 0 & 0 \\ 0 & -w^p \chi_{z\kappa z \kappa}^q & \kappa \chi_{z\kappa \kappa z}^q \\ 0 & \kappa \chi_{zz\kappa \kappa}^q & -w^p \chi_{zzzz}^q \end{bmatrix} \quad (5.39)$$

Comme on ne peut pas non plus écrire ce tenseur dans une notation contractée, on détermine les champs de GSH par la méthode exploitée jusqu'ici, décrite à l'annexe II. Le champ polarisé linéairement  $s$  s'écrit comme suit,

$$E_s^{vq(2\omega)} = -\frac{i\tilde{\Omega}^2 T_{10}^s}{2\varepsilon_0 W^s} \left[ \frac{E_s^2 \Lambda_{sss}^q}{W^s + 2w^s} + \frac{E_p^2 f_c^2 \Lambda_{s\kappa \kappa}^q}{W^s + 2w^p} + \frac{E_s E_p [f_c (\Lambda_{ss\kappa}^q + \Lambda_{s\kappa s}^q) + f_s (\Lambda_{ssz}^q + \Lambda_{szs}^q)]}{W^s + w^s + w^p} \right], \quad (5.40)$$

contenant les trois contributions incidentes de polarisations. Plus précisément pour les paires de polarisations linéaires  $s \rightarrow s$  et  $p \rightarrow s$ , on trouve,

$$\begin{aligned} (a) \quad E_{s \rightarrow s}^{vq(2\omega)} &= -\frac{i\tilde{\Omega}^2 T_{10}^s}{8\varepsilon_0 W^s} \frac{\kappa(c_1 - c_2 - 2c_4) \sin 4\phi}{W^s + 2w^s} E_s^2, \\ (b) \quad E_{p \rightarrow s}^{vq(2\omega)} &= \frac{i\tilde{\Omega}^2 T_{10}^s}{8\varepsilon_0 W^s} \frac{\kappa(c_1 - c_2 - 2c_4) \sin 4\phi}{W^s + 2w^p} f_c^2 E_p^2, \end{aligned} \quad (5.41)$$

tandis que pour une polarisation  $p$  de GSH on obtient,

$$E_p^{vq(2\omega)} = -\frac{i\tilde{\Omega}^2 T_{10}^p}{2\varepsilon_0 W^p} \left[ \frac{E_s^2 (F_s \Lambda_{zss}^q - F_c \Lambda_{\kappa ss}^q)}{W^p + 2w^s} - \frac{E_s E_p F_c f_c (\Lambda_{\kappa s \kappa}^q + \Lambda_{\kappa \kappa s}^q)}{W^p + w^s + w^p} + \frac{E_p^2 [F_s (\Lambda_{z\kappa \kappa}^q + f_c f_s (\Lambda_{z\kappa z}^q + \Lambda_{zz\kappa}^q) + f_s^2 \Lambda_{zzz}^q) - F_c (f_c^2 \Lambda_{\kappa \kappa \kappa}^q + f_c f_s \Lambda_{\kappa z \kappa}^q + f_s^2 \Lambda_{\kappa zz}^q)]}{W^p + 2w^p} \right], \quad (5.42)$$



qui comporte aussi trois termes. Le premier de ces trois est défini pour une polarisation incidente  $s$  alors que le troisième est associé à une polarisation  $p$ ,

$$\begin{aligned}
 (a) \quad E_{s \rightarrow p}^{vq(2\omega)} &= \frac{i\tilde{\Omega}^2 T_{10}^p c_6 w^s F_s + \kappa [c_1 - c_2 + 2c_4 + (c_2 - c_1 + 2c_4) \cos 4\phi / 4]}{2\epsilon_0 W^p} F_c E_s^2, \\
 (b) \quad E_{p \rightarrow p}^{vq(2\omega)} &= -\frac{i\tilde{\Omega}^2 T_{10}^p}{2\epsilon_0 W^p} \left[ c_5 \kappa f_s (F_s f_c - F_c f_s) - c_6 w^p (F_s + F_c f_c f_s) + c_7 \kappa F_s f_c f_s \right. \\
 &\quad \left. + c_8 w^p F_s f_s^2 - F_c f_c^2 \kappa [3c_1 + c_2 + 2c_4 + (c_1 - c_2 - 2c_4) \cos 4\phi / 4] \right] \frac{E_p^2}{W^p + 2w^p}.
 \end{aligned} \tag{5.43}$$

$$\chi_{ijkl}^q(x, y, z) = \begin{bmatrix} \chi_{xxxx}^q & 0 & 0 & 0 & \chi_{xxyy}^q & 0 & 0 & 0 & \chi_{xxzz}^q \\ 0 & \chi_{xyxy}^q & 0 & \chi_{xyyx}^q & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{xzzx}^q & 0 & 0 & 0 & \chi_{xzzx}^q & 0 & 0 \\ 0 & \chi_{yxyx}^q & 0 & \chi_{yxyx}^q & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \chi_{yyxx}^q & 0 & 0 & 0 & \chi_{yyyy}^q & 0 & 0 & 0 & \chi_{yyzz}^q \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \chi_{yzyz}^q & 0 & \chi_{yzyz}^e & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{zxxz}^q & 0 & 0 & 0 & \chi_{zxxz}^q & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \chi_{zyyz}^q & 0 & \chi_{zyyz}^q & 0 \\ \chi_{zzxx}^q & 0 & 0 & 0 & \chi_{zzyy}^q & 0 & 0 & 0 & \chi_{zzzz}^q \end{bmatrix} \tag{5.44}$$

$$\chi_{ijkl}^q(s, \kappa, z) = \begin{bmatrix} \chi_{ssss}^q & \chi_{sssk}^q & 0 & \chi_{ssks}^q & \chi_{sskk}^q & 0 & 0 & 0 & \chi_{sszz}^q \\ \chi_{skss}^q & \chi_{sksk}^q & 0 & \chi_{skks}^q & \chi_{skkk}^q & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{szsz}^q & 0 & 0 & 0 & \chi_{szzs}^q & 0 & 0 \\ \chi_{ksss}^q & \chi_{kssk}^q & 0 & \chi_{ksks}^q & \chi_{kskk}^q & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \chi_{kkss}^q & \chi_{kksk}^q & 0 & \chi_{kkks}^q & \chi_{kkkk}^q & 0 & 0 & 0 & \chi_{kkzz}^q \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \chi_{kzkz}^q & 0 & \chi_{kzzk}^q & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{zszz}^q & 0 & 0 & 0 & \chi_{zszz}^q & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \chi_{zkzk}^q & 0 & \chi_{zkzk}^q & 0 \\ \chi_{zzss}^q & 0 & 0 & 0 & \chi_{zzkk}^q & 0 & 0 & 0 & \chi_{zzzz}^q \end{bmatrix} \tag{5.45}$$

Les différents patrons obtenus pour la contribution quadrupolaire électrique sont illustrés à la figure 5.8. Les constantes sont toutes posées à  $[c_1, \dots, c_8] = 1$  avec  $\theta_0 = 70^\circ$  qui reflète davantage l'angle obtenu dans le cryostat. On peut y remarquer que les courbes  $I_{s \rightarrow s}^{vq(2\omega)}$  et  $I_{p \rightarrow s}^{vq(2\omega)}$  sont similaires à un facteur près, telle que les équations (5.41) le stipulent. Elles montrent huit lobes bien symétriques qui seront bien reconnaissables dans l'analyse des résultats. Les deux autres patrons ont plutôt continuellement quatre pics, additionnés ou non à une intensité isotrope. Toutefois, si  $c_1 - c_2 = 2c_4$  toutes les anisotropies disparaissent ne laissant que les intensités constantes. Les sous-figures sont normalisées sur le maximum du patron  $\max(I_{s \rightarrow p}^{vq(2\omega)}) = 4.55 \times 10^{36} W/m^2$ .

### 5.3.2.3 Dipôle électrique : $\mathbf{P}_i^{vd(2\omega)}(\mathbf{r})$

Finalement, tel que la référence [27] le mentionne, le tenseur de susceptibilité non linéaire dipolaire électrique de rang impaire  $\chi_{ijk}^d$  est permis sous la température  $T^*$ . L'action de ce type de tenseur semble importante dans d'autres matériaux comme le  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  [29] ou encore le  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  [53] qui illustrent une symétrie d'ordre impaire paritaire similaire à la transition du pseudogap. La brisure de symétrie d'inversion temporelle change le signe du tenseur ce qui permet de respecter l'équation (4.9). Le tenseur et ses éléments sont contenus dans l'équation suivante,

$$\chi_{ijk}^d(x, y, z) = \begin{bmatrix} 0 & \chi_{xxy}^d & 0 \\ \chi_{xyz}^d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ \chi_{yxx}^d & 0 & 0 \\ 0 & \chi_{yyy}^d & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{yzz}^d \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{zyz}^d \\ 0 & \chi_{zzy}^d & 0 \end{bmatrix}, \quad \text{avec,} \quad \begin{cases} \chi_{xxy}^d = d_1, \\ \chi_{xyz}^d = d_2, \\ \chi_{yxx}^d = d_3, \\ \chi_{yyy}^d = d_4, \\ \chi_{yzz}^d = d_5, \\ \chi_{zyz}^d = d_6, \\ \chi_{zzy}^d = d_7, \end{cases} \quad (5.46)$$

où chacun d'entre eux est indépendant. Le changement des coordonnées  $(x, y, z)$  vers celles du faisceau laser  $(s, \kappa, z)$  dévoile de nouvelles anisotropies décrites selon,

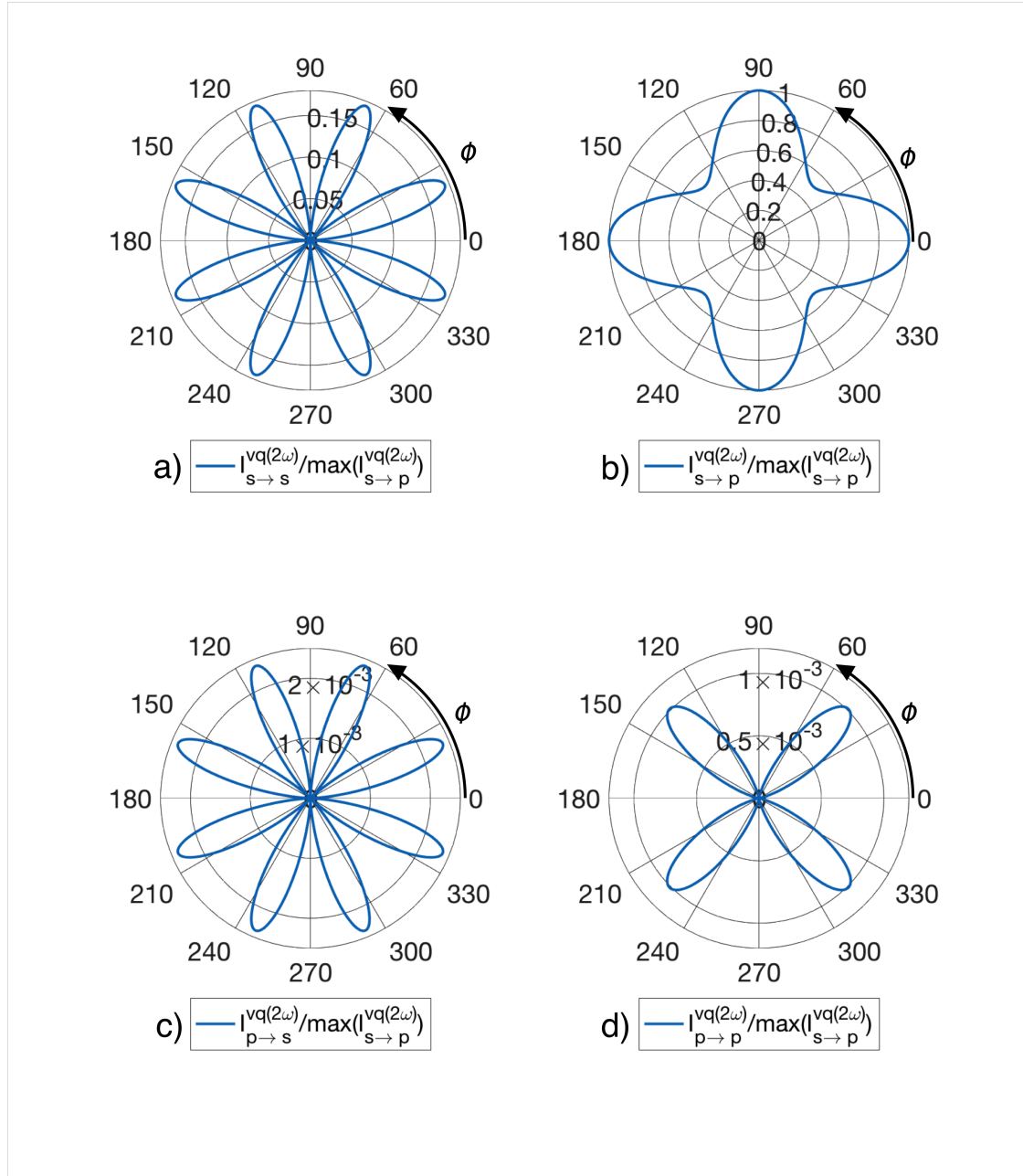


FIGURE 5.8: Intensités théoriques des signaux de GSH émanant du moment quadrupolaire électrique du volume cristallin pour les différentes paires de polarisations au-delà de  $T^*$ , soient les équations (5.41) et (5.43). Ici, les variables valent  $[c_1, \dots, c_8] = 1$ . Les intensités sont normalisées sur la valeur maximale du cas  $I_{s \rightarrow p}^{v(2\omega)}$ . L'angle d'incidence est fixé à  $\theta_0 = 70^\circ$  avec une longueur d'onde de  $\lambda = 800nm$ . À titre indicatif, l'intensité relative  $\max(I_{p \rightarrow p}^{v(2\omega)}) = 4.55 \times 10^{36} W/m^2$ . En (a) et (c), les patrons montrent une symétrie octuple tandis que les patrons (b) et (d) sont plutôt de symétrie quadruple, l'un tourné de  $45^\circ$  par rapport à l'autre.

$$\chi_{ijk}^d(s, \kappa, z) = \begin{bmatrix} \chi_{sss}^d & \chi_{ss\kappa}^d & 0 \\ \chi_{s\kappa s}^d & \chi_{s\kappa\kappa}^d & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{szz}^d \\ \chi_{\kappa ss}^d & \chi_{\kappa s\kappa}^d & 0 \\ \chi_{\kappa\kappa s}^d & \chi_{\kappa\kappa\kappa}^d & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{\kappa zz}^d \\ 0 & 0 & \chi_{zss}^d \\ 0 & 0 & \chi_{z\kappa z}^d \\ \chi_{zzs}^d & \chi_{zz\kappa}^d & 0 \end{bmatrix}, \quad (5.47)$$

qui ne peut être exprimée selon la notation contractée et qui contient les composantes, encore toutes distinctes, énumérées ci-dessous en terme des constantes  $d$ ,

$$\begin{aligned} (a) \quad \chi_{sss}^d &= d_4 \cos \phi^3 + (d_1 + d_2 + d_3) \cos \phi \sin \phi^2, & (g) \quad \chi_{szz}^q &= d_5 \cos \phi, \\ (b) \quad \chi_{ss\kappa}^d &= d_1 \sin \phi^3 - (d_2 + d_3 - d_4) \sin \phi \cos \phi^2, & (h) \quad \chi_{\kappa zz}^q &= d_5 \sin \phi, \\ (c) \quad \chi_{s\kappa s}^d &= d_2 \sin \phi^3 - (d_1 + d_3 - d_4) \sin \phi \cos \phi^2, & (i) \quad \chi_{zss}^q &= d_6 \cos \phi, \\ (d) \quad \chi_{s\kappa\kappa}^d &= d_3 \cos \phi^3 - (d_1 + d_2 - d_4) \cos \phi \sin \phi^2, & (j) \quad \chi_{z\kappa z}^q &= d_6 \sin \phi, \\ (e) \quad \chi_{\kappa ss}^d &= d_3 \sin \phi^3 - (d_1 + d_2 - d_4) \sin \phi \cos \phi^2, & (k) \quad \chi_{zzs}^q &= d_7 \cos \phi, \\ (f) \quad \chi_{\kappa s\kappa}^d &= d_2 \cos \phi^3 - (d_1 + d_3 - d_4) \cos \phi \sin \phi^2, & (l) \quad \chi_{zz\kappa}^q &= d_7 \sin \phi, \\ (m) \quad \chi_{\kappa\kappa s}^d &= d_1 \cos \phi^3 - (d_2 + d_3 - d_4) \cos \phi \sin \phi^2, \\ (n) \quad \chi_{\kappa\kappa\kappa}^d &= d_4 \sin \phi^3 + (d_1 + d_2 + d_3) \sin \phi \cos \phi^2. \end{aligned} \quad (5.48)$$

Ensuite, toujours par la même méthode détaillée à l'annexe II, on résout les différents champs de GSH en commençant par celui émis en polarisation  $s$ ,

$$E_s^{vd(2\omega)} = -\frac{\tilde{\Omega}^2 T_{10}^s}{2\varepsilon_0 W^s} \left[ \frac{E_s^2 \chi_{sss}^d}{W^s + 2w^s} + \frac{E_p^2 (f_c^2 \chi_{s\kappa\kappa}^d + f_s^2 \chi_{szz}^d)}{W^s + 2w^p} + \frac{E_s E_p f_c (\chi_{ss\kappa}^d + \chi_{s\kappa s}^d)}{W^s + w^s + w^p} \right], \quad (5.49)$$

duquel on obtient trois termes associés aux différentes polarisations incidentes possibles. Comme le champ de GSH s'écrit sous la forme d'une somme découplée de polarisation, on peut alors écrire les deux équations pour les paires de polarisations  $s \rightarrow s$  et  $p \rightarrow s$ ,

$$\begin{aligned}
(a) \quad E_{s \rightarrow s}^{vd(2\omega)} &= -\frac{\tilde{\Omega}^2 T_{10}^s}{2\epsilon_0 W^s} \frac{d_4 \cos \phi^3 + (d_1 + d_2 + d_3) \cos \phi \sin \phi^2}{W^s + 2w^s} E_s^2, \\
(b) \quad E_{p \rightarrow s}^{vd(2\omega)} &= -\frac{\tilde{\Omega}^2 T_{10}^s}{2\epsilon_0 W^s} \left[ \frac{f_c [d_3 \cos \phi^3 - (d_1 + d_2 - d_4) \cos \phi \sin \phi^2]}{W^s + 2w^p} \right. \\
&\quad \left. + \frac{f_s^2 d_5 \cos \phi}{W^s + 2w^p} \right] E_p^2.
\end{aligned} \tag{5.50}$$

De la même manière, on trouve pour une un champ de GSH en polarisation  $p$ ,

$$\begin{aligned}
E_p^{vd(2\omega)} &= -\frac{\tilde{\Omega}^2 T_{10}^p}{2\epsilon_0 W^p} \left[ \frac{E_p^2 [F_s F_c F_s (\chi_{zz\kappa}^d + \chi_{z\kappa z}^d) - F_c (f_c^2 \chi_{\kappa\kappa\kappa} + f_s^2 \chi_{\kappa\kappa z})]}{W^p + 2w^p} \right. \\
&\quad \left. + \frac{E_s E_p [F_s f_s (\chi_{z\kappa s} + \chi_{\kappa s z}) - F_c f_c (\chi_{\kappa\kappa s} + \chi_{\kappa s \kappa})]}{W^p + w^s + w^p} - \frac{E_s^2 F_c \chi_{\kappa s s}}{W^p + 2w^s} \right],
\end{aligned} \tag{5.51}$$

où davantage d'éléments tensoriels sont impliqués pour chacune des trois polarisations incidentes. Au bilan, on détermine les paires  $s \rightarrow p$  et  $p \rightarrow p$ ,

$$\begin{aligned}
(a) \quad E_{s \rightarrow p}^{vd(2\omega)} &= -\frac{\tilde{\Omega}^2 T_{10}^p}{2\epsilon_0 W^p} \frac{[d_3 \sin \phi^3 - (d_1 + d_2 - d_4) \sin \phi \cos \phi^2]}{W^p + 2w^s} F_c E_s^2, \\
(b) \quad E_{p \rightarrow p}^{vd(2\omega)} &= -\frac{\tilde{\Omega}^2 T_{10}^p}{2\epsilon_0 W^p} \left[ \frac{f_s [F_s f_c (d_6 + d_7) - F_c f_s d_5] \sin \phi}{W^p + 2w^p} \right. \\
&\quad \left. - \frac{F_c f_c^2 [d_4 \sin \phi^3 + (d_1 + d_2 + d_3) \sin \phi \cos \phi^2]}{W^p + 2w^p} \right] E_p^2.
\end{aligned} \tag{5.52}$$

Ces résultats mathématiques permettent donc de décrire l'anisotropie du moment dipolaire électrique polaire de la susceptibilité non linéaire du Nd-LSCO sous la température  $T^*$  du pseudogap. La figure 5.9 esquisse les différents patrons des paires de polarisations distinctes pour  $[d_1, \dots, d_7] = 1$ . Toutefois, la richesse des courbes possibles ne peut être illustrée simplement à travers ces quatre sous-figures. En effet, lorsque l'on prend le cas de  $I_{s \rightarrow s}^{vd(2\omega)}$  avec  $d_1 = d_2 = d_3 = 1$ , on peut tout aussi bien obtenir quatre lobes non équidistants si  $d_4 = 0$ , six lobes avec  $d_4 = -1$  et deux lobes lorsque deux termes de  $d_1, d_2$  ou  $d_3$  sont nuls. Les autres intensités montrent pratiquement la même complexité, à quelques disparités notables. Les intensités sont normalisées sur le cas  $I_{s \rightarrow s}$ .

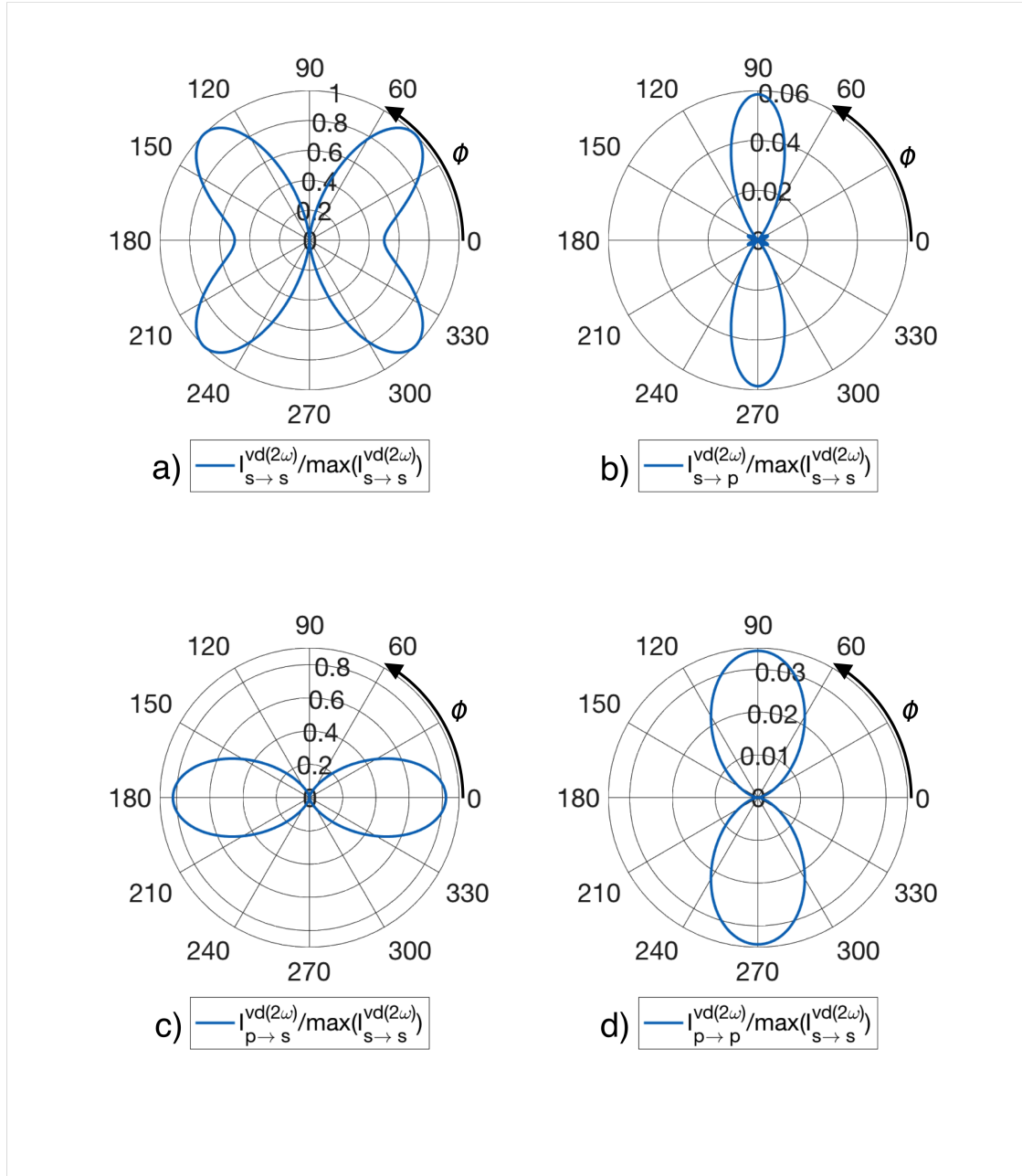


FIGURE 5.9: Intensités théoriques des signaux de GSH émanant du moment dipolaire électrique du volume cristallin pour les différentes paires de polarisations permises sous  $T^*$ , écrites aux équations (5.50) et (5.52). Ici, les variables valent  $[d_1, \dots, d_7] = 1$ . Les intensités sont normalisées sur la valeur maximale du cas  $I_{s \rightarrow s}^{v(2\omega)}$ . L'angle d'incidence est fixé à  $\theta_0 = 70^\circ$  avec une longueur d'onde de  $\lambda = 800nm$ . À titre indicatif, l'intensité relative  $\max(I_{s \rightarrow s}^{v(2\omega)}) = 1.17 \times 10^{23} W/m^2$ . En (a) et (b), les patrons montrent des dépendances bien particulières tandis que les patrons (c) et (d) sont plutôt de symétrie double, l'un tourné de  $90^\circ$  par rapport à l'autre.

TABLEAU 5.II. Anisotropie approximative de l'intensité de GSH selon la configuration des polarisations pour le Nd-LSCO. En haut, les contributions au delà de la température de la phase pseudogap ( $T > T^*$ ) et en bas sous celle-ci ( $T < T^*$ ). Les intensités  $I_{cs}$  et  $I_{cp}$  réfèrent aux paires d'une polarisation circulaire vers une polarisation linéaire  $s$  ou  $p$ . La colonne nommée multipôles électriques est définie pour le quadrupôle électrique (en haut) et dipôle électrique (en bas).

	Dipôle magnétique	Multipôles électriques	Surface	Équations
$I_{ss}$	0	$(c_1 - c_2 - 2c_4)^2 \sin(4\phi)^2$	0	(5.27a), (5.41a) et (5.22a)
$I_{ps}$	$(b_1 + b_2)^2$	$(c_1 - c_2 - 2c_4)^2 \sin(4\phi)^2$	0	(5.27b), (5.41b) et (5.22b)
$I_{sp}$	0	$[c_1 - c_2 + 2c_4 + c_6 + (c_1 - c_2 + 2c_4) \cos 4\phi]^2$	$(a_2)^2$	(5.29a), (5.43a) et (5.24a)
$I_{pp}$	0	$[3c_1 + c_2 + 2c_4 + c_5 - c_6 + c_7 + c_8 + (c_1 - c_2 - 2c_4) \cos 4\phi]^2$	$(a_2 + a_3 - 2a_1)^2$	(5.29b), (5.43b) et (5.24b)
-----				
$I_{cs}$	0	$[2(c_1 + c_2) + c_3 + c_6 + 2(c_2 - c_1 + 2c_4) \cos 4\phi]^2$	$(a_1)^2$	(5.26), (5.40) et (5.21)
$I_{cp}$	$(b_1 + b_2)^2$	$(c_1 - c_2 - 2c_4)^2 \sin(4\phi)^2$	0	(5.28), (5.42) et (5.23)
-----				
$I_{ss}$	0	$[d_4 \cos \phi^3 + (d_1 + d_2 + d_3) \cos \phi \sin \phi^2]^2$	0	(5.33a), (5.50a) et (5.22a)
$I_{ps}$	$(b_3 + b_4 \sin \phi^2 - b_5 \cos \phi^2)^2$	$[d_3 \cos \phi^3 + d_5 \cos \phi - (d_1 + d_2 - d_4) \sin \phi \cos \phi^2]^2$	0	(5.33b), (5.50b) et (5.22b)
$I_{sp}$	$(b_4 + b_5)^2 \sin(2\phi)^2$	$[d_3 \sin \phi^3 - (d_1 + d_2 - d_4) \sin \phi \cos \phi^2]^2$	$(a_2)^2$	(5.35a), (5.52a) et (5.24a)
$I_{pp}$	$(b_4 + b_5)^2 \sin(2\phi)^2$	$[(d_6 + d_7 - d_5) \sin \phi - d_4 \sin \phi^3 - (d_1 + d_2 + d_3) \sin \phi \cos \phi^2]^2$	$(a_2 + a_3 - 2a_1)^2$	(5.35b), (5.52b) et (5.24b)
-----				
$I_{cs}$	$(b_4 + b_5)^2 \sin(2\phi)^2$	$[(d_1 + d_2) \sin \phi^3 - (d_1 + d_2 + 2d_3 - 2d_4) \sin \phi \cos \phi^2]^2$	$(a_1)^2$	(5.32), (5.49) et (5.21)
$I_{cp}$	$[3(b_4 + b_5) \cos \phi^2 - (b_3 + b_4 - 2b_5)]^2$	$[(d_6 + d_7) \cos \phi - (d_1 + d_2) \cos \phi^3 - (d_1 + d_2 + 2d_3 - 2d_4) \cos \phi \sin \phi^2]^2$	0	(5.34), (5.51) et (5.23)

### 5.3.3 Résumé : Nd-LSCO

En résumé, pour le Nd-LSCO à  $T > T^*$ , la GSH sera une combinaison linéaire de champs électriques générés par d'un moment dipolaire électrique isotrope émanant de la surface accompagné d'un moment dipolaire magnétique isotrope volumique et d'un moment quadrupolaire électrique anisotrope volumique. Au croisement de la phase pseudogap, l'inversion de la symétrie temporelle et la symétrie d'espace permet la contribution d'autres tenseurs de susceptibilité non linéaires. Entre autres, le dipôle magnétique ne sera plus associé à une symétrie d'espace  $I4/mmm$ , mais plutôt au groupe ponctuel  $\overline{mmm}$ . Aussi, le moment dipolaire électrique étant nul dans le cas d'un tenseur pair au-dessus de  $T^*$ , il deviendra impair sous la brisure de symétrie d'inversion du temps et sera permis, supplantant du même coup la contribution quadrupolaire électrique. En somme, sous  $T^*$ , la surface générera toujours un moment dipolaire électrique isotrope et du volume cristallin émergera un moment dipolaire électrique anisotrope impair et aussi un moment dipolaire magnétique anisotrope différent du premier au-dessus de  $T^*$ .

Ces résultats sont contenus dans le tableau 5.II qui comporte deux niveaux (haut et bas); en haut, les différentes contributions pour  $T > T^*$  et au bas, les différentes contributions pour  $T < T^*$ . La colonne dénommée multipoles électriques réfère au moment quadrupolaire électrique et dipolaire électrique impair, en haut et en bas respectivement. La dernière colonne compile les différentes équations des moments multipolaires énumérés. Les cas  $I_{c \rightarrow s}$  et  $I_{c \rightarrow p}$  au bas des deux niveaux montre l'effet d'une polarisation circulaire vers les polarisations linéaires  $s$  et  $p$ . Certaines observations peuvent être faites. Tout d'abord dans le cas  $T > T^*$ , on remarque que l'anisotropie provient uniquement du quadrupôle électrique et que c'est l'unique contribution dans le cas  $I_{s \rightarrow s}$ . L'intensité  $I_{p \rightarrow s}$  n'est pas bien différente si ce n'est que de l'ajout d'une intensité isotrope provenant du dipôle magnétique. Sous  $T^*$ , les signaux globaux sont nettement plus complexes. En effet, seul le cas  $I_{s \rightarrow s}$  est facilement identifiable par son unique participation anisotrope du dipôle électrique. Les autres paires de polarisations montrent toutes deux termes anisotropes non simplifiables en une équation élémentaire. D'autre part, l'ordre de grandeur des contributions n'est pas nécessairement respecté. De manière générale, on s'attendrait



à ce que la surface soit majoritaire. Toutefois, pour un milieu avec une inversion de symétrie, la GSH émanant du moment quadrupolaire électrique et dipolaire magnétique est plus grande que la contribution dipolaire électrique surfacique [40].

## 5.4 Résultats du Nd-LSCO

L'analyse des résultats du Nd-LSCO est séparée en trois sous-sections. La première traite de la puissance du signal de GSH par rapport à la puissance incidente sur l'échantillon. Ensuite, une tentative d'analyse des patrons d'anisotropie est réalisée, suivie de la dépendance en température qui est l'objectif ultime de ce document. La face cristalline de l'échantillon  $ab$  est polie et nettoyée puis positionnée dans le cryostat à une pression de l'ordre de  $10^{-7} \text{ mbar}$ . Les piézoélectriques dans le cryostat permettent de centrer le cristal avec le faisceau laser focalisé à un angle d'environ  $\theta_0 = 70^\circ$ .

### 5.4.1 Dépendance en puissance du signal de GSH

De la même manière que lors de l'étude du GaAs, la puissance du signal de GSH est modulée par une roulette variable de filtres de densités (FOD). Ce dernier est caractérisé par son manufacturier Thorlabs et il suit l'équation (5.16) avec  $m = 0.0148$ . La figure 5.10 illustre cette relation, où la pente est de  $b = 1.974 \approx 2$ , ce qui est attendu dans le cas de la GSH. De plus, le paramètre  $a = -24.94^\circ$  est présent dû à la non-normalisation des données. Ceci permet d'écrire  $I^{2\omega}(a) = 1$ . Quant à  $m$ , il est ajusté à  $m = 0.01372$  ce qui n'est pas trop loin de ce qui est fourni par Thorlabs. Toutefois, au delà d'un angle de  $50^\circ$  sur la roulette FOD, le signal est trop faible pour le considérer. On obtient donc une quantité raisonnable de points pour confirmer que le faisceau entrant dans le détecteur provient de la GSH uniquement. En tant que preuve supplémentaire, l'ajout d'un filtre passe bande réfléchissant le  $400 \text{ nm}$  supprime complètement le signal et si au contraire un filtre coupant le  $800 \text{ nm}$  est inséré le signal est presque inchangé. Effectivement, la faible différence d'intensité s'explique par la confection du filtre lui-même qui a une faible interaction à la seconde harmonique du  $800 \text{ nm}$ . En ayant le bon signal, on peut étudier l'anisotropie azimutale de la GSH de l'échantillon.

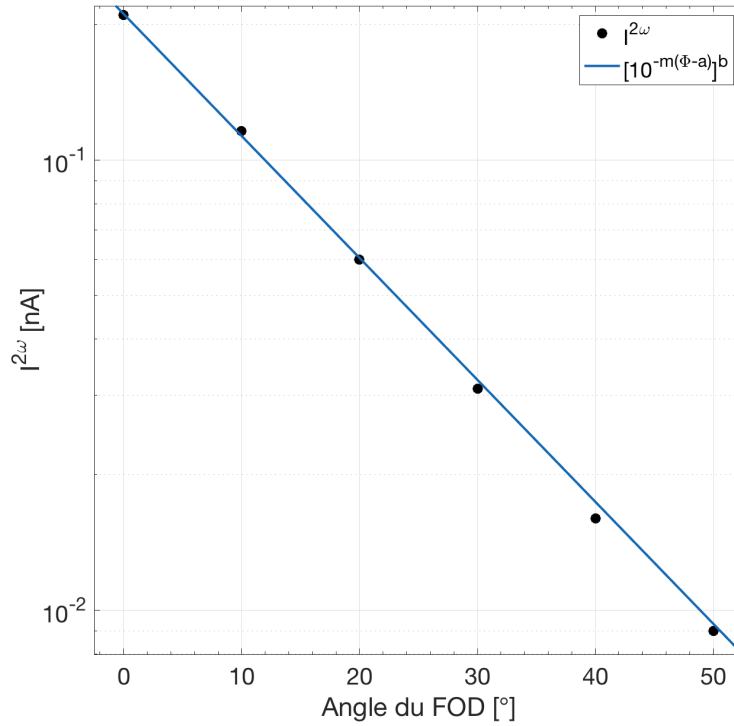


FIGURE 5.10: Dépendance en puissance de l'intensité signal de GSH du Nd-LSCO par rapport à l'intensité incidente. La droite obtenue à une pente de  $b = 1.974 \approx 2$  avec une constante  $m = 0.01372$  en comparaison avec  $m = 0.0148$  fournit par Thorlabs. La variable  $a = -24.94^\circ$  réfère à un décalage en angle associé à normalisation,  $I^{2\omega}(a) = 1$ .

#### 5.4.2 Analyse des patrons d'anisotropie de la GSH

La figure 5.11 montre l'anisotropie des intensités  $I_{s \rightarrow s}$  et  $I_{p \rightarrow s}^{(2\omega)}$  à température ambiante  $T = 295K$ . Selon les équations (5.41), l'anisotropie est gouvernée par  $\sin 4\phi^2$  et particulièrement dans le cas  $I_{p \rightarrow s}^{(2\omega)}$  une constante isotrope provenant du moment dipolaire magnétique doit être incluse. Le signal  $I_{s \rightarrow s}^{(2\omega)}$  doit aussi être plus grand que  $I_{p \rightarrow s}^{(2\omega)}$  à cause du facteur  $f_c^2$  présent dans le second. Toutefois, les résultats ne montrent pas tout à fait ces dépendances. On observe effectivement l'anisotropie octuple, mais les deux patrons exposent une intensité de fond. Néanmoins, l'intensité relative entre les deux semble respectée. Pour s'assurer de la forme des signaux, une fonction  $A \sin[4(\phi - B)]^2 + C$  est ajustée aux deux patrons. Dans le premier cas, on trouve  $A = 0.58nA$ ,  $B = 0.78^\circ$  et

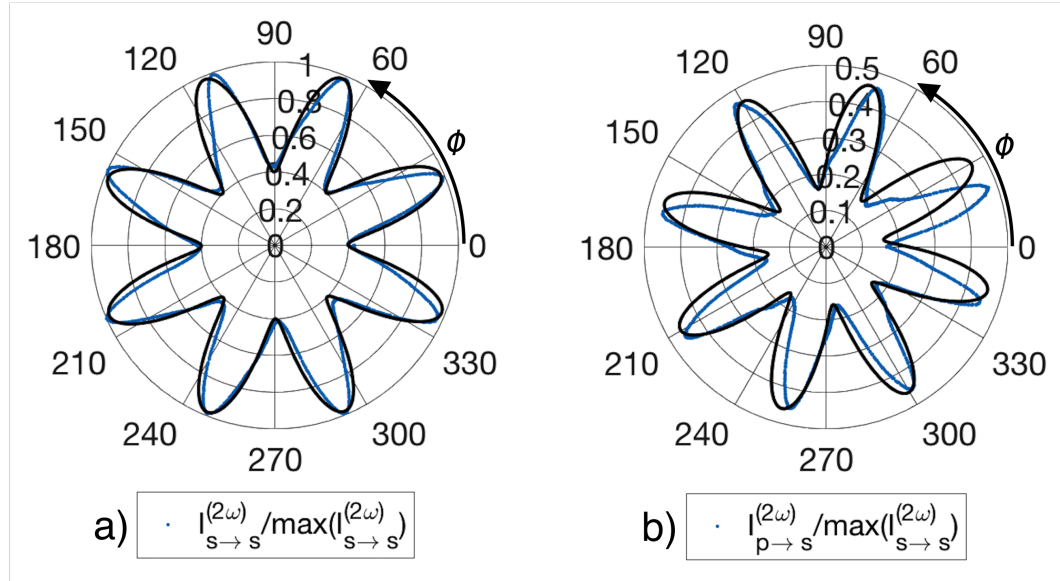


FIGURE 5.11: Patrons d'anisotropie expérimentaux de GSH du Nd-LSCO à 295K. Les intensités sont normalisées sur  $I_{s \rightarrow s}^{(2\omega)}$ . En (a) et (b), on observe la symétrie octuple des cas  $I_{s \rightarrow s}^{(2\omega)}$  et  $I_{p \rightarrow s}^{(2\omega)}$ . Par dessus des courbes noires suivent l'équation  $A \sin [4(\phi - B)]^2 + C$ .

$C = 0.40nA$ . Dans le deuxième cas, on obtient  $A = 0.30nA$ ,  $B = 0.66^\circ$  et  $C = 0.16nA$ . Le paramètre  $A$  donne l'amplitude de l'oscillation tandis que  $B$  est un déphasage. Évidemment,  $C$  est la valeur de l'intensité isotrope. Ceci nous permet de conclure que tous les lobes semblent bien symétriques par rapport aux autres sauf pour celui situé en  $\phi = 30^\circ$  dans le cas  $I_{p \rightarrow s}^{(2\omega)}$ . Cela m'amène à discuter de la largeur des pics qui n'est pas parfaitement constante. Il faut rappeler que le montage n'est pas automatisé et que l'angle  $\phi$  est ajusté manuellement par bond répétitif d'environ  $2^\circ$ . Le signal est en temps réel observé sur l'oscilloscope, où l'on constate les résultats présentés à la figure discutée ici. Cette technique est donc assujettie à une variation de la vitesse angulaire, pouvant expliquer le décalage de certains lobes et potentiellement leur largeur à mi-hauteur. Les cas  $I_{s \rightarrow p}^{(2\omega)}$  et  $I_{p \rightarrow p}^{(2\omega)}$  n'ont pas été étudiés car leur anisotropie est moins saillante. Il faudrait certainement y adresser du temps pour confirmer qu'il s'agit bien du tenseur de susceptibilité associé au moment quadrupolaire électrique volumique. Au bilan, il est clair que certains détails doivent être davantage étudiés, mais il semble que l'anisotropie de la GSH à haute température peut être bien décrite par la théorie développée dans ce chapitre.

### 5.4.3 Dépendance en température du signal de GSH

Bien évidemment, l'étape suivante est d'abaisser la température pour constater le changement du patron d'anisotropie. Malheureusement, les résultats ne montrent pas de tendances évidentes et concluantes. En effet, la figure 5.12 du haut illustre la dépendance en température du sommet en  $\phi \approx 30^\circ$  du patron  $I_{s \rightarrow s}^{(2\omega)}$ . Celle du bas est la dépendance pour  $\phi \approx 0^\circ$ . On vérifie donc la dépendance en température au sommet et d'un creux de l'anisotropie initiale. La méthodologie va comme suit ; le patron est en premier lieu trouvé à  $T = 180K$ , ensuite la température est descendue à  $T = 60K$  et stabilisée pendant 30 minutes pour finalement être remontée à sa température initiale. Les données sont prises en temps réel via le signal affiché sur l'oscilloscope. Cette technique semble être celle qui a été utilisée dans la référence [29], où une dépendance fut bel et bien observée dans le cas du composé similaire  $YBa_2Cu_3O_y$ . Dans ce dernier, une différence d'un facteur deux est vue au croisement de  $T^*$  pour  $I^{(2\omega)}$ , ce qui rend la transition de la phase

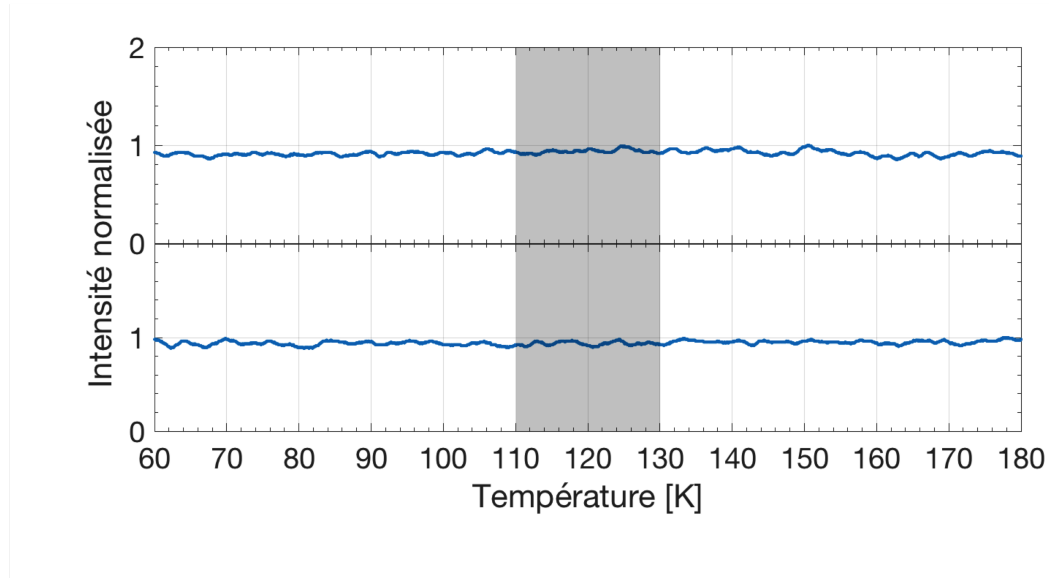


FIGURE 5.12: Dépendance en température du signal de GSH du patron  $I_{s \rightarrow s}^{(2\omega)}$  du Nd-LSCO. En haut, si l'on se positionne au sommet du pic en  $\phi \approx 30^\circ$  et en bas en  $\phi \approx 0^\circ$ . On ne voit aucune dépendance autre que les légères variations présentes dans le signal émanant du Nd-LSCO. On s'attendrait à un changement autour de  $T^* \approx 120K$  dans la région grise. Les intensités ont été indépendamment normalisées.

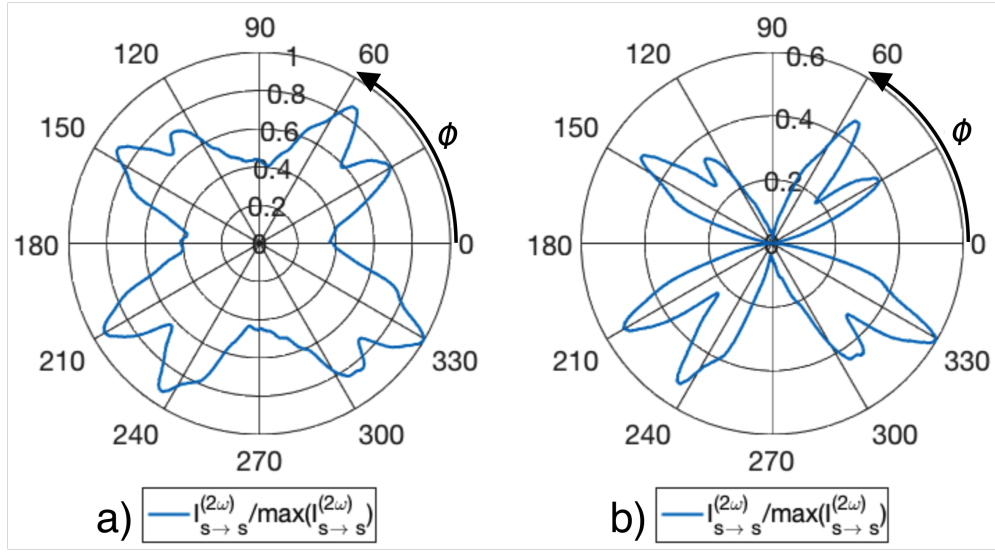


FIGURE 5.13: Patron d'anisotropie de l'intensité  $I_{s \rightarrow s}^{(2\omega)}$  de la GSH du Nd-LSCO à  $T = 60K$ . En (a), on y voit une certaine tendance symétrique mais le signal est moins stable et précis. Néanmoins, huit pics plus rapprochés deux à deux sont observés et il y a aussi présence d'une intensité isotrope qui est soustraite sur la sous-figure (b).

pseudogap bien visible. En contrepartie, ces angles de  $0^\circ$  et  $30^\circ$  ne sont peut être pas ceux qui présentent une variation notable. Cette nouvelle anisotropie sous  $T^*$  n'a pu être véritablement observée compte tenu de la grande oscillation du signal avec le changement d'angle  $\phi$ . Dans la plupart des mesures à basse température ( $T < 100K$ ), le signal montrait une variation d'au moins 5% autour de sa valeur moyenne. Les meilleures données obtenues sont illustrées à la figure 5.13 prise à  $T = 60K$  qui montre le patron  $I_{s \rightarrow s}^{(2\omega)}$ . On y voit une symétrie octuple comme au-dessus du pseudogap, avec des pics plus rapprochés deux à deux. Effectivement, les lobes situés à environ  $20^\circ$  et  $65^\circ$  sont maintenant à  $30^\circ$  et  $57^\circ$ . Le même constat peut être fait pour les paires  $[110^\circ, 155^\circ]$ ,  $[200^\circ, 245^\circ]$  et  $[290^\circ, 335^\circ]$ . Ainsi, une mesure supplémentaire à  $75^\circ$  aurait résultée à une diminution de l'intensité tandis qu'une mesure à  $225^\circ$  montrerait une augmentation du signal. On semble donc se retrouver avec une réduction de symétrie. Une intensité isotrope de même grandeur ( $C = 0.4nA$ ) est aussi présente. Sur la sous-figure de droite, cette intensité est enlevée pour montrer de façon plus franche les pics d'anisotropie. Cependant, il est difficile d'associer ce résultat à quelconques théories précédemment présentées.

Plusieurs hypothèses peuvent expliquer ces résultats. D'une part, il se peut que la température réelle à l'échantillon ne soit pas celle lue sur le contrôleur. Ce serait étonnant, mais à ce point-ci, on ne peut écarter cette possibilité. En effet, comme le cryostat est un système fermé et que le senseur de température se trouve dans ce dernier, il est très difficile d'affirmer que la température lue est la bonne. Une bonne calibration est préalablement faite et c'est l'unique moyen de s'assurer d'avoir une température voisine de celle recherchée. Aussi, on pourrait penser que l'échantillon lui-même ne présente pas la bonne surface ou que cette dernière est altérée par des résidus. Toutefois, le patron Laue de la figure 3.5 et un nettoyage à l'acétone contredisent cette conclusion. Néanmoins, il n'est pas impossible que l'acétone n'altère pas la surface. Enfin, il se peut que l'on doive se positionner ailleurs angulairement sur le patron pour voir cette variation, tel que mentionné dans le paragraphe précédent.

Une tentative d'explication peut être faite en analysant le signal théorique de l'anisotropie de GSH sous  $T^*$  obtenu à l'équation (5.50a). Cette dernière contient deux termes, un premier oscillant en  $\cos \phi^3$  et un second selon  $\sin \phi \cos \phi^2$ . Si les coefficients devant ceux-ci sont égaux, on obtient alors une symétrie duale représentée par seulement deux lobes opposés. Un peu de trigonométrie permet simplement reproduire le signal par un  $\cos \phi^2$ . Ceci ne représente donc pas les résultats de la figure 5.13. Cependant, si on impose un coefficient unique (le premier est nul) ou beaucoup plus grand (20x) multipliant le second terme, il s'avère que le signal théorique ressemble davantage à ce qui est mesuré expérimentalement. La figure 5.14 illustre ce constat avec la courbe orange ayant subi une rotation de  $90^\circ$  par rapport à celle en bleue. Plusieurs hypothèses émergent alors et sont discutables en commençant premièrement par un cas où les paires de pics deux à deux continueront de se rapprocher pour n'en former qu'un à mesure que la température est abaissée davantage. Peut-être il y aurait une température critique de recombinaison. Dans ce cas, le premier pic résultant serait situé plus près de  $30^\circ$  ou  $60^\circ$ , ce qui ne semble pas être à priori évident sur la figure 5.13. La plupart des pics ont sensiblement la même intensité et leur translation en valeur absolue par rapport au signal d'origine à  $T = 295K$  est similaire d'un pic à l'autre. Néanmoins, on ne peut écarter cette possibilité. Ensuite, il se pourrait que le laser incident sur l'échantillon frappe

deux domaines cristallins tournés de  $90^\circ$  l'un par rapport à l'autre. On aurait alors non plus la recombinaison des paires mais deux pics placés deux à deux indépendants. La réduction de la température ne modifierait pas davantage le signal, du moins au niveau de la position des lobes. L'intensité totale serait en quelque sorte de la somme des deux signaux, bleu et orange. Toutefois, il semble que la largeur des lobes de la figure 5.13 est moindre que celle prédite par la théorie. Ceci implique que la somme des courbes théoriques ne donne plus un creux entre les pics expérimentaux formant une paire mais plutôt un seul lobe plus large et plus intense. Au bilan, on ne peut pas établir une conclusion sans équivoque sur l'origine du signal mesuré. Des mesures à plus basse température permettraient de cerner laquelle entre les hypothèses de départ est la plus valable.

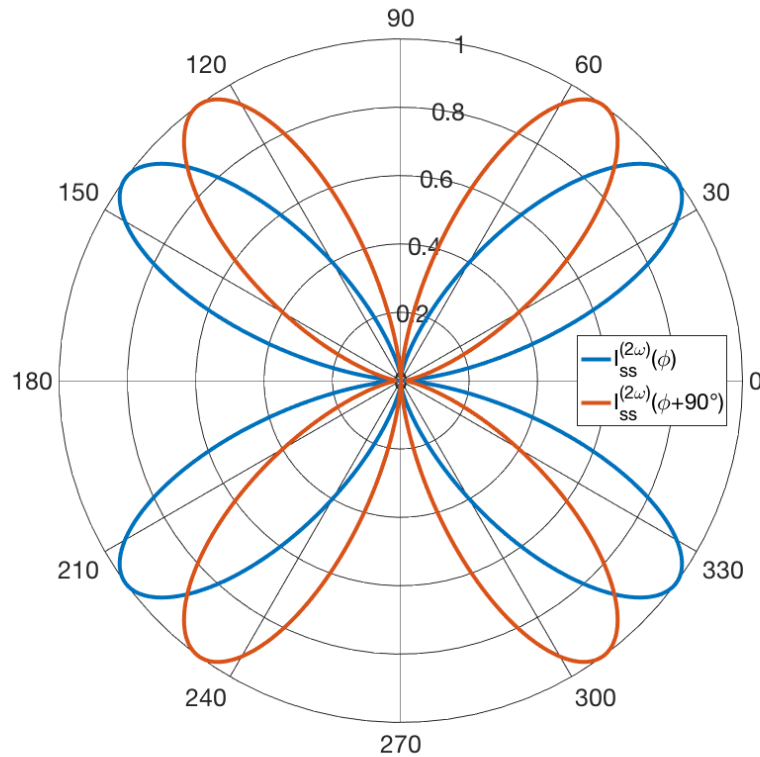


FIGURE 5.14: Patron d'anisotropie théorique de l'intensité  $I_{s \rightarrow s}^{(2\omega)}$  de la GSH du Nd-LSCO sous  $T^*$ . Ce signal provient uniquement du terme dipolaire électrique avec une contribution unique ou majoritaire (20x) du deuxième terme de l'équation (5.50a). La courbe en orange a subi une rotation d'un quart-de-cercle par rapport à celle originale en bleue.

## CHAPITRE 6

### CONCLUSION

En somme, les cuprates Nd-LSCO sont des systèmes complexes décrits par de multiples phases inscrites dans un diagramme température versus dopage du Sr. Malgré plusieurs connaissances, le mécanisme d'appariement des électrons présent à l'intérieur du dôme supraconducteur reste toujours à déterminer. Cependant, l'analyse des brisures de symétries aux frontières de phases nous permet d'étudier la phase pseudogap, précurseur à la supraconductivité. En effet, les patrons de courant invoqués pour les plans de  $\text{CuO}_2$  semblent briser la symétrie d'inversion temporelle et d'espace. La GSH est donc un outil consacré à sonder les changements de symétrie.

Un développement phénoménologique de la GSH nous permet donc de confirmer l'efficacité du montage sur un échantillon de GaAs. De plus, un examen approfondi des courbes expérimentales nous familiarise avec les diverses subtilités des théories en vue de l'analyse plus épineuse de l'anisotropie de la GSH du Nd-LSCO. Les contributions à la polarisation en vigueur sont déterminées de part et d'autre de la température  $T^*$  du pseudogap. Puis, les mesures au-dessus de  $T^*$  semblent pointer vers la présence d'un moment quadrupolaire électrique du volume cristallin, provoquant l'anisotropie et une combinaison du moment dipolaire électrique surfacique et dipolaire magnétique volumique, isotrope selon l'angle azimutal. Sous  $T^*$ , l'analyse fut plus ardue compte tenu de la stabilité du signal. Ainsi, nous n'avons pas pu déterminer précisément la nature de l'anisotropie dans le pseudogap. Cependant, il semblerait que cette dernière offre une symétrie réduite octuple telle que le montrait le moment quadrupolaire d'origine à température ambiante. La dépendance en température ne permet donc pas d'établir des conclusions claires qui authentifieraient l'une ou l'autre des hypothèses initiales des brisures de symétries et qui conduirait à une description plus complète du pseudogap.

En terminant, il est évident que plus d'analyses permettraient d'avoir une meilleure compréhension de l'anisotropie du Nd-LSCO à la transition pseudogap. Par exemple, l'automatisation du montage en ce qui concerne l'ajustement de l'angle  $\phi$  réduirait gran-



dement le possible impact humain sur l'oscillation des données à la prise de mesure. Un changement d'angle constant et régulier est essentiel pour obtenir de belles données. Cela permettrait aussi d'avoir davantage de précision sur l'angle azimutal  $\phi$  entre chaque séance de mesures et rendrait l'expérience reproductible. De plus, d'autres mesures sous la température critique  $T^*$  permettrait de confirmer l'allure du signal et rendrait possible une description complète de l'évolution de l'intensité aux différents angles pertinents. En ce qui a trait au montage, un microscope dans une ligne optique secondaire serait utile pour bien distinguer le cristal du porte-échantillon dans le cryostat. Il pourrait aussi permettre d'identifier des zones d'impact sur lesquelles le laser serait focalisé et, par le fait même, pourrait imager les différents défauts de surface. Par ailleurs, il serait intéressant d'essayer divers dopages pour analyser horizontalement le diagramme de phase et constater le changement de température de la transition pseudogap. Enfin, le dôme supraconducteur ne fut pas à l'étude dans ce mémoire, mais il réserve potentiellement aussi une réduction de symétrie qui pourrait être observable.

En effet, la spectroscopie femtoseconde résolue en temps de ce dernier pourrait nous renseigner sur la dynamique des quasiparticules en température et potentiellement, en champ magnétique [54, 55]. Notamment, ces mesures spectroscopiques suggèrent que les propriétés de la phase pseudogap sous-dopée sont dues à un paramètre d'ordre qui est brisé dans la phase supraconductrice. Il semblerait aussi que la spectroscopie pompe-sonde sous l'application d'un champ magnétique nous ouvre des portes sur l'étude des vortex et leurs dimensions, présents dans les cuprates et plus généralement dans les supraconducteurs de type-II. Aussi, les auteurs affirment que le taux de diffusion des quasiparticules présentes dans les vortex est supprimé à plus faible dopage, ce qui implique que les quasiparticules sont fortement corrélées et qu'un gap d'énergie partiel peut possiblement exister dans les états de vortex, pointant du même coup vers une relation de compétition avec l'état supraconducteur. En somme, la résolution temporelle des expériences optiques pompe-sonde permet d'explorer les détails microscopiques de l'état mixte non homogène, pseudogap et supraconductivité, malgré l'absence de résolution spatiale directe. Ces résultats peuvent alors être combinés et justifiés avec d'autres types d'expériences tels que la diffusion de neutron ou la microscopie à effet tunnel.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] D. van DELFT et P. KES. « The discovery of superconductivity ». *Physics Today* 63.9 (2010), p. 38–43. DOI : 10.1063/1.3490499.
- [2] J. G. BEDNORZ et K. A. MÜLLER. « Perovskite-type oxides - The new approach to high- $T_c$  superconductivity ». *Nobel Lecture in Physics 1981-1990* (1987), p. 424–457. DOI : 10.1002/anie.198807351.
- [3] P. CEA. « The high temperature superconductivity in cuprates : physics of the pseudogap region ». *The European Physical Journal B* 89.8 (2016), p. 176. DOI : 10.1140/epjb/e2016-70259-3.
- [4] A. INO, C. KIM, M. NAKAMURA, T. YOSHIDA, T. MIZOKAWA, A. FUJIMORI, Z.-X. SHEN, T. KAKESHITA, H. EISAKI et S. UCHIDA. « Doping-dependent evolution of the electronic structure of  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  in the superconducting and metallic phases ». *Physical Review B* 65.9 (2002), p. 094504. DOI : 10.1103/PhysRevB.65.094504.
- [5] R. DAOU et al. « Linear temperature dependence of resistivity and change in the Fermi surface at the pseudogap critical point of a high- $T_c$  superconductor ». *Nature Physics* 5 (2008), p. 31–34. DOI : 10.1038/NPHYS1109.
- [6] M. R. NORMAN, D. PINES et C. KALLIN. « The pseudogap : friend or foe of high  $T_c$  ? » *Advances in Physics* 54.8 (2005), p. 715–733. DOI : 10.1080/00018730500459906.
- [7] P. PHILLIPS. « Mottness ». *Annals of Physics* 321.7 (2006), p. 1634–1650. DOI : 10.1016/j.aop.2006.04.003.
- [8] T.M. RICE, Kai-Yu YANG et F.C. ZHANG. « A phenomenological theory of the anomalous pseudogap phase in underdoped cuprates ». *Reports on Progress in Physics* 75.1 (2012), p. 016502. DOI : 10.1088/0034-4885/75/1/016502.

- [9] S.I. MIRZAEI et al. « Spectroscopic evidence for Fermi liquid-like energy and temperature dependence of the relaxation rate in the pseudogap phase of the cuprates ». *Proceedings of the National Academy of Sciences* 110.15 (2013), p. 5774–5778. DOI : 10.1073/pnas.1218846110.
- [10] O. GUNNARSSON, T. SCHÄFER, J.P.F. LEBLANC, E. GULL, J. MERINO, G. SANGIOVANNI, G. ROHRINGER et A. TOSCHI. « Fluctuation diagnostics of the electron self-energy : Origin of the pseudogap physics ». *Physical Review Letters* 114.23 (2015), p. 236402. DOI : 10.1103/PhysRevLett.114.236402.
- [11] R. J. CAVA. « Oxide Superconductors ». *Journal of the American Ceramic Society* 83 (2000), p. 5–28. DOI : 10.1111/j.1151-2916.2000.tb01142.x.
- [12] N. P. ARMITAGE, P. FOURNIER et R. L. GREENE. « Progress and perspectives on electron-doped cuprates ». *Review of Modern Physics* 82.3 (2010), p. 2421–2487. DOI : 10.1103/RevModPhys.82.2421.
- [13] Olivier CYR-CHOINIÈRE. *Brisure de symétrie et reconstruction anisotrope de la surface de Fermi dans la phase pseudogap des cuprates*. Université de Sherbrooke, 2014.
- [14] E. W. PICKETT. « Electronic structure of the high-temperature oxide superconductors ». *Review of Modern Physics* 61.2 (1989), p. 433–512. DOI : 10.1103/RevModPhys.61.433.
- [15] P. A. LEE, N. NAGAOSA et X.-G. WEN. « Doping a Mott insulator : Physics of high-temperature superconductivity ». *Review of Modern Physics* 78.1 (2006), p. 17–85. DOI : 10.1103/RevModPhys.78.17.
- [16] M. R. NORMAN et C. PÉPIN. « The electronic nature of high temperature cuprate superconductors ». *Reports on Progress in Physics* 66.10 (2003), p. 1547–1610. DOI : 10.1088/0034-4885/66/10/R01.
- [17] S. NAKAMAE, K. BEHNIA, N. MANGKORNTONG, M. NOHARA, H. TAKAGI, S. J. C. YATES et N. E. HUSSEY. « Electronic ground state of heavily over-

- doped nonsuperconducting  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  ». *Physical Review B* 68.10 (2003), p. 100502. DOI : 10.1103/PhysRevB.68.100502.
- [18] C. GOUGH, M. COLCLOUGH, E. FORGAN, R. G. JORDAN, M. KEENE, C. M. MUIRHEAD, A. I. M. RAE, N. THOMAS, J. S. ABELL et S. SUTTON. « Flux quantization in a high- $T_c$  superconductor ». *Nature* 326 (1987), p. 855. DOI : 10.1038/326855a0.
- [19] D. J. Van HARLINGEN. « Phase-sensitive tests of the symmetry of the pairing state in the high-temperature superconductors - Evidence for  $d_{x^2-y^2}$  symmetry ». *Review of Modern Physics* 67.2 (1995), p. 515–535. DOI : 10.1103/RevModPhys.67.515.
- [20] M. TINKHAM. *Introduction to Superconductivity*. Dover Publications, Inc., 1996.
- [21] W. W. WARREN, R. E. WALSTEDT, G. F. BRENNERT, R. J. CAVA, R. TYCKO, R. F. BELL et G. DABBAGH. « Cu spin dynamics and superconducting precursor effects in planes above  $T_c$  in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.7}$  ». *Physical Review Letters* 62.10 (1989), p. 1193–1196. DOI : 10.1103/PhysRevLett.62.1193.
- [22] T. STARTSEVA, T. TIMUSK, A. V. PUCHKOV, D. N. BASOV, H. A. MOOK, M. OKUYA, T. KIMURA et K. KISHIO. « Temperature evolution of the pseudogap state in the infrared response of underdoped  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  ». *Physical Review B* 59.10 (1999), p. 7184–7190. DOI : 10.1103/PhysRevB.59.7184.
- [23] T. KATO, T. MARUYAMA, S. OKITSU et H. SAKATA. « Doping Dependence of Two Energy Scales in the Tunneling Spectra of Superconducting  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  ». *Journal of the Physical Society of Japan* 77.5 (2008), p. 054710. DOI : 10.1143/JPSJ.77.054710.
- [24] M. R. NORMAN et al. « Destruction of the Fermi surface in underdoped high- $T_c$  superconductors ». *Nature* 392 (1998), p. 157–160. DOI : 10.1038/32366.
- [25] C. PFLEIDERER. « Why first order quantum phase transitions are interesting ». *Journal of Physics : Condensed Matter* 17.11 (2005), S987–S997. URL : <http://stacks.iop.org/0953-8984/17/i=11/a=031>.

- [26] B. VIGNOLLE, A. CARRINGTON, R. A. COOPER, M. M. J. FRENCH, A. P. MACKENZIE, C. JAUDET, D. VIGNOLLES, Cyril PROUST et N. E. HUSSEY. « Quantum oscillations in an overdoped high- $T_c$  superconductor ». *Nature* 455 (2008), p. 952–955. DOI : 10.1038/nature07323.
- [27] M. E. SIMON et C. M. VARMA. « Symmetry considerations for the detection of second-harmonic generation in cuprates in the pseudogap phase ». *Physical Review B* 67.5 (2003), p. 054511. DOI : 10.1103/PhysRevB.67.054511.
- [28] A. KAMINSKI et al. « Spontaneous breaking of time-reversal symmetry in the pseudogap state of a high- $T_c$  superconductor ». *Nature* 416 (2002), p. 610–613. DOI : 10.1038/416610a.
- [29] L. ZHAO, C. A. BELVIN, R. LIANG, D. A. BONN, W. N. HARDY, N. P. ARMITAGE et D. HSIEH. « A global inversion-symmetry-broken phase inside the pseudogap region of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  ». *Nature Physics* 5 (2017), p. 250–254. DOI : 10.1038/nphys3962.
- [30] D. H. TORCHINSKY, H. CHU, T. QI, G. CAO et D. HSIEH. « A low temperature nonlinear optical rotational anisotropy spectrometer for the determination of crystallographic and electronic symmetries ». *Review of Scientific Instruments* 85.8 (2014), p. 083102. DOI : 10.1063/1.4891417.
- [31] M. K. GRØNBORG. *Growth and Characterization of LSCO Crystals*. University of Copenhagen, 2014.
- [32] F. ZHOU, W. X. TI, Z. X. ZHAO, X. L. DONG, P. H. HOR, Z. H. ZHANG et W. K. CHU. « Under-doped  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  with  $x = 0.063 - 0.125$  : TSFZ growth of high-quality crystals and anomalous doping dependences of superconducting properties ». *Superconductor Science and Technology* 16.3 (2003), p. L7–L9. URL : <http://stacks.iop.org/0953-2048/16/i=3/a=101>.
- [33] X. SHEN, Z. LI, C. SHEN, W. LU, X. DONG, F. ZHOU et Z. ZHAO. « Floating-zone growth and property characterizations of high-quality  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  super-

- conductor crystals ». *Chinese Physics B* 18.7 (2009), p. 2893–2897. DOI : 10 . 1088/1674-1056/18/7/045.
- [34] M. DECROUX, A. JUNOD, A. BEZINGE, D. CATTANI, J. CORS, J. L. JORDA, A. STETTLER, M. FRANÇOIS, K. YVON et Ø FISCHER. « Structure, Resistivity, Critical Field, Specific-Heat Jump at  $T_c$ , Meissner Effect, a.c. and d.c. Susceptibility of the High-Temperature Superconductor  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  ». *Europhysics Letters* 3.9 (1987), p. 1035. DOI : 10 . 1209/0295-5075/3/9/012.
- [35] B. KEIMER et al. « Magnetic excitations in pure, lightly doped, and weakly metallic  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  ». *Physical Review B* 46.21 (1992), p. 14034–14053. DOI : 10 . 1103/PhysRevB.46.14034.
- [36] M. A. KASTNER, R. J. BIRGENEAU, G. SHIRANE et Y. ENDOH. « Magnetic, transport, and optical properties of monolayer copper oxides ». *Review of Modern Physics* 70.3 (1998), p. 897–928. DOI : 10 . 1103/RevModPhys.70.897.
- [37] M. K. CRAWFORD, R. L. HARLOW, E. M. MCCARRON, W. E. FARNETH, J. D. AXE, H. CHOU et Q. HUANG. « Lattice instabilities and the effect of copper-oxygen-sheet distortions on superconductivity in doped  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  ». *Physical Review B* 44.14 (1991), p. 7749–7752. DOI : 10 . 1103/PhysRevB.44.7749.
- [38] J. W. HARTER, L. NIU et A. J. WOSS et D. HSIEH. « High-speed measurement of rotational anisotropy nonlinear optical harmonic generation using position-sensitive detection ». *Optics Letters* 40.20 (2015), p. 4671–4674. DOI : 10 . 1364/OL.40.004671.
- [39] R. W. BOYD. *Nonlinear Optics*. Academic Press, 2008.
- [40] P. GUYOT-SIONNEST et Y. R. SHEN. « Bulk contribution in surface second-harmonic generation ». *Physical Review B* 38.12 (1988), p. 7985–7989. DOI : 10 . 1103/PhysRevB.38.7985.
- [41] M. FIEBIG, V. V. PAVLOV et R. V. PISAREV. « Second-harmonic generation as a tool for studying electronic and magnetic structures of crystals : review ». *Journal*

- of the Optical Society of America B* 22.1 (2005), p. 96–118. DOI : 10.1364/JOSAB.22.000096.
- [42] A. KIRILYUK et T. RASING. « Magnetization-induced-second-harmonic generation from surfaces and interfaces ». *Journal of the Optical Society of America B* 22.1 (2005), p. 148–167. DOI : 10.1364/JOSAB.22.000148.
- [43] M. FIEBIG, D. FRÖHLICH, B. B. KRICHEVTSOV et R. V. PISAREV. « Second Harmonic Generation and Magnetic-Dipole-Electric-Dipole Interference in Antiferromagnetic  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ». *Physical Review Letters* 73.15 (1994), p. 2127–2130. DOI : 10.1103/PhysRevLett.73.2127.
- [44] S. A. YANG, X. LI, A. D. BRISTOW et J. E. SIPE. « Second harmonic generation from tetragonal centrosymmetric crystals ». *Physical Review B* 80.9 (2009), p. 165306. DOI : 10.1103/PhysRevB.80.165306.
- [45] V. MIZRAHI et J. E. SIPE. « Phenomenological treatment of surface second-harmonic generation ». *Journal of the Optical Society of America B* 5.3 (1988), p. 660–667. DOI : 10.1364/JOSAB.5.000660.
- [46] J. E. SIPE, D. J. MOSS et H. M. van DRIEL. « Phenomenological theory of optical second- and third-harmonic generation from cubic centrosymmetric crystals ». *Physical Review B* 35.3 (1987), p. 1129–1141. DOI : 10.1103/PhysRevB.35.1129.
- [47] T. TAKAYANAGI, T. KITAJIMA, T. TAKEMURA et I. TERASAKI. « Anisotropic dielectric constant of the parent antiferromagnet  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{MCu}_2\text{O}_8$  (M=Dy, Y and Er) single crystals ». *Proceedings of the 12th International Conference on Superconductivity* (1999), p. 1–3. DOI : 10.1007/978-4-431-66877-0\_55.
- [48] J. J. SAARINEN et J. E. SIPE. « A Green function approach to surface optics in anisotropic media ». *Journal of Modern Optics* 55.1 (2008), p. 13–32. DOI : 10.1080/09500340701248383.

- [49] H. KEZUKA, T. MASAKI, N. HOSOKAWA, K. HIRATA et K. ISHIBASHI. « Refractive index of high- $T_c$  YBCO superconductors ». *Physica C : Superconductivity* 185-189.0921-4534 (1987), p. 999–1000. DOI : 10 . 1016 / 0921 – 4534 ( 91 ) 91723–H.
- [50] R. W. G. WYCKOFF. *Note : ZnS structure, sphalerite structure*. Interscience Publisher, 1963.
- [51] C. YAMADA et T. KIMOURA. « Rotational symmetry of the surface second-harmonic generation of zinc-blende-type crystals ». *Physical Review B* 49.20 (1994), p. 14372–14381. DOI : 10 . 1103 / PhysRevB . 49 . 14372.
- [52] R. R. BIRSS. *Symmetry and Magnetism*. North Holland, 1964.
- [53] L. ZHAO, D. H. TORCHINSKY, H. CHU, V. IVANOV, R. LIFSHITZ, R. FLINT, T. QI, G. CAO et D. HSIEH. « Evidence of an odd-parity hidden order in a spin–orbit coupled correlated iridate ». *Nature Physics* 12 (2015), p. 32–37. DOI : 10 . 1038 / nphys3517.
- [54] G. BIANCHI, C. CHEN, M. NOHARA, H. TAKAGI et J. F. RYAN. « Competing phases in the superconducting state of  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  : Temperature- and magnetic-field-dependent quasiparticle relaxation measurements ». *Physical Review B* 72.9 (2005), p. 094516. DOI : 10 . 1103 / PhysRevB . 72 . 094516.
- [55] G. BIANCHI, C. CHEN, M. NOHARA, H. TAKAGI et J. F. RYAN. « Nonequilibrium Quasiparticle Relaxation in the Vortex State of  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  ». *Physical Review Letters* 94.10 (2005), p. 107004. DOI : 10 . 1103 / PhysRevLett . 94 . 107004.



## Annexe I

### Formalisme de Green

Cette annexe [48] est une description de la fonction de Green de l'équation (4.36) qui mène aux équations (4.38). Considérons une source stationnaire de polarisation  $\mathbf{P}^S$ ,

$$\mathbf{P}^S(\mathbf{r}, t) = \mathbf{P}^S(\mathbf{r})e^{-i\omega t} + c.c, \quad (\text{I.1})$$

qui est gouvernée par les équations de Maxwell,

$$\begin{aligned} (a) \quad \nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}) - i\omega \mathbf{B}(\mathbf{r}) &= 0, & (c) \quad \nabla \cdot \mathbf{B}(\mathbf{r}) &= 0, \\ (b) \quad \nabla \times \mathbf{H}(\mathbf{r}) + i\omega \mathbf{D}(\mathbf{r}) &= -i\omega \mathbf{P}^S(\mathbf{r}), & (d) \quad \nabla \cdot \mathbf{D}(\mathbf{r}) &= -\nabla \cdot \mathbf{P}^S(\mathbf{r}), \end{aligned} \quad (\text{I.2})$$

où  $\mathbf{B}(\mathbf{r}) = \mu_0 \mathbf{H}(\mathbf{r})$  et  $\mathbf{D}(\mathbf{r}) = \varepsilon_0 \varepsilon_r \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r})$ . À noter que l'on a uniquement besoin de trouver la solution aux deux premières équations de Maxwell, car les deux autres sont simplement la divergence des premières. Trouvons la solution pour le cas spécial,

$$\mathbf{P}^S(\mathbf{r}) = \mathcal{P} \delta(z) e^{i\mathbf{v} \cdot \mathbf{R}}, \quad (\text{I.3})$$

avec  $\mathcal{P}$  un vecteur arbitraire et  $\delta(z)$  la fonction delta de Dirac. On peut aussi écrire,  $\mathbf{r} = \mathbf{R} + z\hat{\mathbf{z}}$  avec  $\mathbf{R} = x\hat{\mathbf{x}} + y\hat{\mathbf{y}}$ . Pour cette source de polarisation, on trouve comme solution,

$$\begin{aligned} (a) \quad \mathbf{E}(\mathbf{r}) &= \Theta(z) \mathbf{E}_+(\mathbf{r}) + \Theta(-z) \mathbf{E}_-(\mathbf{r}) + \mathcal{E} \hat{\mathbf{z}} \delta(z) e^{i\mathbf{v} \cdot \mathbf{R}}, \\ (b) \quad \mathbf{B}(\mathbf{r}) &= \Theta(z) \mathbf{B}_+(\mathbf{r}) + \Theta(-z) \mathbf{B}_-(\mathbf{r}), \\ (c) \quad \mathbf{H}(\mathbf{r}) &= \frac{1}{\mu_0} \mathbf{B}(\mathbf{r}), \\ (d) \quad \mathbf{D}(\mathbf{r}) &= \varepsilon_0 \varepsilon_r \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}), \end{aligned} \quad (\text{I.4})$$

où  $\Theta$  est la fonction Heavyside usuelle avec  $\Theta(z) = 0$  si  $z < 0$  et  $\Theta(z) = 1$  si  $z > 0$ . Les champs, électrique et magnétique,  $\mathbf{E}_\pm$  et  $\mathbf{B}_\pm$  correspondent à une propagation d'onde vers le haut ou le bas (évanescence). La forme de ces champs doit garantir que peu importe leur amplitude, les équations de Maxwell avec la source sont satisfaites pour

tous points  $\mathbf{r}$  avec  $z \neq 0$ . Ces constats répondent aux conditions frontières quand  $z = \pm\infty$ . Aussi, si l'on insère les solutions (I.4) dans les équations de Maxwell, seulement les termes en  $z = 0$  vont rester, ce qui donne une contrainte sur l'amplitude  $\mathcal{P}$ . On aura donc une onde se propageant ou évanescence en  $|z| \rightarrow \infty$ . On trouve alors,

$$(a) \quad \mathbf{E}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}(z)e^{i\mathbf{v}\cdot\mathbf{R}}, \quad (b) \quad \mathbf{B}(\mathbf{r}) = \mathbf{B}(z)e^{i\mathbf{v}\cdot\mathbf{R}}, \quad (\text{I.5})$$

avec  $\mathbf{E}(z)$  qui s'exprime comme (voir [48] pour  $\mathbf{B}(z)$ ),

$$\begin{aligned} \mathbf{E}(z) = & \frac{i\tilde{\omega}^2}{2\varepsilon_0}\Theta(z)\left(e^{iw^s z}\frac{\hat{\mathbf{s}}\hat{\mathbf{s}}}{w^s} + e^{iw^p z}\frac{\mathbf{q}_+\mathbf{q}_+}{w^p}\right) \cdot \mathcal{P} \\ & + \frac{i\tilde{\omega}^2}{2\varepsilon_0}\Theta(-z)\left(e^{-iw^s z}\frac{\hat{\mathbf{s}}\hat{\mathbf{s}}}{w^s} + e^{-iw^p z}\frac{\mathbf{q}_-\mathbf{q}_-}{w^p}\right) \cdot \mathcal{P} - \frac{1}{\varepsilon_0\varepsilon^\perp(\omega)}\delta(z)\hat{\mathbf{z}}\hat{\mathbf{z}} \cdot \mathcal{P}, \end{aligned} \quad (\text{I.6})$$

où les vecteur  $\hat{\mathbf{s}}$  identifient les champs électriques polarisés  $s$  et les vecteur  $\hat{\mathbf{q}}_\pm$  réfèrent aux champs électriques  $p$ . On peut généraliser notre analyse pour une fonction source delta à une position arbitraire  $z'$  de la forme,

$$\mathbf{P}^S(\mathbf{r}) = \mathcal{P}\delta(z - z')e^{i\mathbf{v}\cdot\mathbf{R}}, \quad (\text{I.7})$$

avec les champs générés qui seraient identiques à l'équation (I.6). On peut donc construire par superposition une solution particulière de la forme,

$$\mathbf{P}^S(\mathbf{r}) = \int \frac{d\mathbf{v}}{(2\pi)^2} e^{i\mathbf{v}\cdot\mathbf{R}} \left[ \int [\mathbf{P}(z)\delta(z - z')] dz' \right] = \int \frac{d\mathbf{v}}{(2\pi)^2} \mathbf{P}(z) e^{i\mathbf{v}\cdot\mathbf{R}}, \quad (\text{I.8})$$

avec l'intégration du premier terme allant de  $z' = -\infty$  à  $z' = \infty$ . La solution pour une telle distribution de polarisation s'écrit,

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \int \frac{d\mathbf{v}}{(2\pi)^2} \mathbf{E}(z) e^{i\mathbf{v}\cdot\mathbf{R}}, \quad \text{avec,} \quad \mathbf{E}(z) = \int \mathcal{G}_E(z - z') \cdot \mathbf{P}(z') dz', \quad (\text{I.9})$$

duquel la fonction de Green  $\mathcal{G}_E$  est définie à l'équation suivante, que l'on peut écrire pour de la GSH en remplaçant  $\tilde{\omega} \rightarrow \tilde{\Omega}$ ,  $w^{s,p} \rightarrow W^{s,p}$ ,  $\mathbf{q}_\pm \rightarrow \mathbf{Q}_\pm$  et finalement  $\varepsilon^\parallel(\omega) \rightarrow \varepsilon^\parallel(2\omega)$ ,

$$\begin{aligned} \mathcal{G}_E(z - z') = & \frac{i\tilde{\omega}^2}{2\varepsilon_0}\Theta(z - z')\left(e^{iw^s z}\frac{\hat{\mathbf{s}}\hat{\mathbf{s}}}{w^s} + e^{iw^p z}\frac{\mathbf{q}_+\mathbf{q}_+}{w^p}\right) \\ & + \frac{i\tilde{\omega}^2}{2\varepsilon_0}\Theta(z' - z)\left(e^{-iw^s z}\frac{\hat{\mathbf{s}}\hat{\mathbf{s}}}{w^s} + e^{-iw^p z}\frac{\mathbf{q}_-\mathbf{q}_-}{w^p}\right) - \frac{1}{\varepsilon_0\varepsilon^\parallel(\omega)}\delta(z - z')\hat{\mathbf{z}}\hat{\mathbf{z}}. \end{aligned} \quad (\text{I.10})$$

## Annexe II

### Calcul des champs électriques de GSH pour le GaAs

Les champs électriques de GSH sont obtenus par la résolution de l'intégrale de la fonction de Green, soit l'équation (4.36), qui peut être réexprimée selon les équations (4.38) pour les polarisations linéaires  $s$  et  $p$  respectivement. Dans le cas du GaAs, on peut définir le vecteur de polarisation de GSH comme suit, suivant l'équation (5.1), en une combinaison linéaire de moments dipolaires électriques émanant de la surface  $\mathbf{P}_i^{s(2\omega)}$  et du volume cristallin  $\mathbf{P}_i^{v(2\omega)}$ ,

$$\begin{aligned}\mathbf{P}_i^{(2\omega)}(\mathbf{r}) &= \sum_{jk} [\chi_{ijk} \mathbf{E}'_j(\mathbf{r}) \mathbf{E}'_k(\mathbf{r}) + \Delta_{ijk} \mathbf{E}'_j(\mathbf{r}) \mathbf{E}'_k(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r} - 0^+)] \\ &\equiv \mathbf{P}_i^{v(2\omega)}(\mathbf{r}) + \mathbf{P}_i^{s(2\omega)}(\mathbf{r})\end{aligned}\tag{II.1}$$

#### II.1 Champ de GSH de surface polarisé linéairement $s$ : $E_s^{s(2\omega)}$

Suivant l'équation (4.38a), provenant d'une émission de surface de l'échantillon, en admettant le tenseur de susceptibilité décrit par l'équation (5.10), on trouve facilement,

$$\begin{aligned}E_s^{s(2\omega)} &= \frac{i\tilde{\Omega}^2 T_{10}^s}{2\epsilon_0 W^s} \int_{-\infty}^0 e^{-iW^s z'} \hat{\mathbf{s}} \cdot \mathbf{P}^{s(2\omega)}(z') dz' \\ &= \frac{i\tilde{\Omega}^2 T_{10}^s}{2\epsilon_0 W^s} \int_{-\infty}^0 e^{-iW^s z'} \sum_{jk} \delta_{sjk} E'_j(z') E'_k(z') \delta(z' - 0^+) dz' \\ &= \frac{i\tilde{\Omega}^2 T_{10}^s}{2\epsilon_0 W^s} \sum_{jk} \delta_{sjk} E'_j(0) E'_k(0) \\ &= \frac{i\tilde{\Omega}^2 T_{10}^s}{2\epsilon_0 W^s} [E_s E_p f_s (\Delta_{ssz} + \Delta_{szs}) + E_p^2 f_s f_c (\Delta_{s\kappa z} + \Delta_{sz\kappa})] \\ &= \frac{i\tilde{\Omega}^2 T_{10}^s}{2\epsilon_0 W^s} [E_s E_p f_s \Delta'_{15} + E_p^2 f_s f_c \Delta'_{14}],\end{aligned}\tag{II.2}$$

qui réfère au tenseur (5.11) écrit dans la notation contractée. De ce résultat, on tire une équation contenant un terme décrivant une polarisation circulaire et un autre en polarisation linéaire  $p$ . On retrouve l'équation (5.12).

## II.2 Champ de GSH de surface polarisé linéairement $p : E_p^{s(2\omega)}$

Toujours pour l'émission de surface, mais cette fois-ci en polarisation linéaire  $p$ , en prenant bien soin de remplacer  $\mathbf{Q}_+$  par l'équation (4.35) et en utilisant le tenseur (5.10),

$$\begin{aligned}
E_p^{s(2\omega)} &= \frac{i\tilde{\Omega}^2 T_{10}^s}{2\varepsilon_0 W^s} \int_{-\infty}^0 e^{-iW^s z'} \mathbf{Q}_+ \cdot \mathbf{P}^{s(2\omega)}(z') dz' \\
&= \frac{i\tilde{\Omega}^2 T_{10}^s}{2\varepsilon_0 W^s} \int_{-\infty}^0 e^{-iW^s z'} (F_s \hat{\mathbf{z}} - F_c \hat{\mathbf{k}}) \cdot \mathbf{P}^{s(2\omega)}(z') dz' \\
&= \frac{i\tilde{\Omega}^2 T_{10}^s}{2\varepsilon_0 W^s} \int_{-\infty}^0 e^{-iW^s z'} \left[ F_s \sum_{jk} \Delta_{zjk} E'_j(z') E'_k(z') \delta(z' - 0^+) \right. \\
&\quad \left. - F_c \sum_{jk} \Delta_{\kappa jk} E'_j(z') E'_k(z') \delta(z' - 0^+) \right] dz' \\
&= \frac{i\tilde{\Omega}^2 T_{10}^s}{2\varepsilon_0 W^s} \left[ F_s \sum_{jk} \Delta_{zjk} E'_j(0) E'_k(0) - F_c \sum_{jk} \Delta_{\kappa jk} E'_j(0) E'_k(0) \right] \\
&= \frac{i\tilde{\Omega}^2 T_{10}^s}{2\varepsilon_0 W^s} \left[ E_s^2 F_s \Delta_{zss} + E_p^2 [F_s (f_c^2 \Delta_{z\kappa\kappa} + f_s^2 \Delta_{zzz}) - F_c f_c f_s (\Delta_{\kappa\kappa z} + \Delta_{\kappa z\kappa})] \right. \\
&\quad \left. + E_s E_p [F_s f_c (\Delta_{zs\kappa} + \Delta_{z\kappa s}) - F_c f_s (\Delta_{\kappa sz} + \Delta_{\kappa zs})] \right] \\
&= \frac{i\tilde{\Omega}^2 T_{10}^p}{2\varepsilon_0 W^p} \left[ E_s^2 F_s \Delta'_{31} + E_p^2 [F_s (f_c^2 \Delta'_{32} + f_s^2 \Delta'_{33}) - 2F_c f_c f_s \Delta'_{24}] \right. \\
&\quad \left. + 2E_s E_p [F_s f_c \Delta'_{36} - F_c f_s \Delta'_{25}] \right],
\end{aligned} \tag{II.3}$$

qui devient l'équation (5.14) dans la notation contractée du tenseur (5.11), contenant un terme de chacun des trois types de polarisations incidentes, circulaire et linéaires  $s$  et  $p$ .

## II.3 Champ de GSH du volume cristallin polarisé linéairement $s : E_s^{v(2\omega)}$

Le champ électrique de GSH en polarisation perpendiculaire généré par une réflexion du volume cristallin est calculé via l'équation (4.38b) qui contient les éléments tensoriels du tenseur décrit à l'équation (5.3). La résolution de l'intégrale de la fonction de Green donne l'équation (5.5), en se rappelant que les composantes des vecteurs d'onde  $W$  et  $w$  sont des quantités complexes afin d'appliquer la borne infinie,

$$\begin{aligned}
E_s^{v(2\omega)} &= \frac{i\tilde{\Omega}^2 T_{10}^s}{2\varepsilon_0 W^s} \int_{-\infty}^0 e^{-iW^s z'} \hat{\mathbf{s}} \cdot \mathbf{P}^{v(2\omega)}(z') dz' \\
&= \frac{i\tilde{\Omega}^2 T_{10}^s}{2\varepsilon_0 W^s} \int_{-\infty}^0 e^{-iW^s z'} \sum_{jk} \chi_{sjk} E'_j(z') E'_k(z') dz' \\
&= \frac{i\tilde{\Omega}^2 T_{10}^s}{2\varepsilon_0 W^s} \int_{-\infty}^0 e^{-iW^s z'} [\chi_{ssz} E'_s(z') E'_z(z') + \chi_{s\kappa z} E'_\kappa(z') E'_z(z') \\
&\quad + \chi_{szs} E'_z(z') E'_s(z') + \chi_{sz\kappa} E'_z(z') E'_\kappa(z')] dz' \quad (\text{II.4}) \\
&= \frac{i\tilde{\Omega}^2 T_{10}^s}{2\varepsilon_0 W^s} \left[ E_p^2 f_s f_c (\chi_{s\kappa z} + \chi_{sz\kappa}) \int_{-\infty}^0 e^{-i(W^s + 2w^p)z'} dz' \right. \\
&\quad \left. + E_s E_p f_s (\chi_{ssz} + \chi_{szs}) \int_{-\infty}^0 e^{-i(W^s + w^s + w^p)z'} dz' \right] \\
&= E_s^{v(2\omega)} = -\frac{\tilde{\Omega}^2 T_{10}^s}{\varepsilon_0 W^s} \left[ \frac{E_p^2 f_c f_s \chi'_{14}}{W^s + 2w^p} + \frac{E_s E_p f_s \chi'_{15}}{W^s + w^s + w^p} \right],
\end{aligned}$$

où les éléments tensoriels réfèrent au tenseur dans la notation contractée (5.4).

#### II.4 Champ de GSH du volume cristallin polarisé linéairement $p : E_p^{v(2\omega)}$

Finalement, pour le champ de GSH émis en polarisation linéaire  $p$ , en remplaçant  $\mathbf{Q}_+$  par l'équation (4.35) correspondante, et toujours en utilisant le tenseur de susceptibilité associé au volume cristallin du GaAs (5.3), on détermine,

$$\begin{aligned}
E_p^{s(2\omega)} &= \frac{i\tilde{\Omega}^2 T_{10}^s}{2\varepsilon_0 W^s} \int_{-\infty}^0 e^{-iW^s z'} \mathbf{Q}_+ \cdot \mathbf{P}^{v(2\omega)}(z') dz' \\
&= \frac{i\tilde{\Omega}^2 T_{10}^s}{2\varepsilon_0 W^s} \int_{-\infty}^0 e^{-iW^s z'} (F_s \hat{\mathbf{z}} - F_c \hat{\mathbf{\kappa}}) \cdot \mathbf{P}^{v(2\omega)}(z') dz' \\
&= \frac{i\tilde{\Omega}^2 T_{10}^s}{2\varepsilon_0 W^s} \int_{-\infty}^0 e^{-iW^s z'} \left[ F_s \sum_{jk} \chi_{zjk} E'_j(z') E'_k(z') - F_c \sum_{jk} \chi_{\kappa jk} E'_j(z') E'_k(z') \right] dz' \quad (\text{II.5}) \\
&= \frac{i\tilde{\Omega}^2 T_{10}^s}{2\varepsilon_0 W^s} \int_{-\infty}^0 e^{-iW^s z'} [F_s [\chi_{zss} E'_s(z')^2 + \chi_{zs\kappa} E'_s(z') E'_\kappa(z') \\
&\quad + \chi_{z\kappa s} E'_\kappa(z') E'_s(z') + \chi_{z\kappa\kappa} E'_\kappa(z')^2] - F_c [\chi_{\kappa sz} E'_s(z') E'_z(z') \\
&\quad + \chi_{\kappa\kappa z} E'_\kappa(z') E'_z(z') + \chi_{\kappa zs} E'_z(z') E'_s(z') + \chi_{\kappa z\kappa} E'_z(z') E'_\kappa(z')] = \dots, \quad \Rightarrow
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
E_p^{s(2\omega)} &= \frac{i\tilde{\Omega}^2 T_{10}^s}{2\varepsilon_0 W^s} \left[ E_s^2 F_s \chi_{zs s} \int_{-\infty}^0 e^{-i(W^p + 2w^s)z'} dz' \right. \\
&\quad + E_s E_p [F_s f_c (\chi_{zs \kappa} + \chi_{z \kappa s}) + F_c f_s (\chi_{\kappa s z} + \chi_{\kappa z s})] \int_{-\infty}^0 e^{-i(W^p + w^s + w^p)z'} dz' \\
&\quad \left. + E_p^2 f_c [F_s f_c \chi_{z \kappa \kappa} + F_c f_s (\chi_{\kappa \kappa z} + \chi_{\kappa z \kappa})] \int_{-\infty}^0 e^{-i(W^p + 2w^p)z'} dz' \right] \\
&= -\frac{\tilde{\Omega}^2 T_{10}^p}{2\varepsilon_0 W^p} \left[ \frac{E_s^2 F_s \chi'_{31}}{W^p + 2w^s} + \frac{E_p^2 f_c [F_s f_c \chi'_{32} + 2F_c f_s \chi'_{24}]}{W^p + 2w^p} \right. \\
&\quad \left. + \frac{2E_s E_p [F_s f_c \chi'_{36} + F_c f_s \chi'_{25}]}{W^p + w^s + w^p} \right], \tag{II.6}
\end{aligned}$$

où les trois intégrales réfèrent à un type de polarisation particulière. On retrouve l'expression du champ électrique de GSH en polarisation  $p$  (5.7).

## II.5 Paires de polarisations et tenseur de susceptibilité

Après avoir fait ces calculs de multiples fois, il est possible d'identifier la contribution aux paires de polarisations directement en regardant les éléments du tenseur de susceptibilité. Comme le montre le tenseur  $\chi_{ijk}$  et sa version contractée  $\chi_{il}$ ,

$$\chi_{ijk} = \begin{bmatrix} \textcolor{yellow}{ss} & cs & cs \\ cs & \textcolor{blue}{ps} & \textcolor{blue}{ps} \\ cs & \textcolor{blue}{ps} & \textcolor{blue}{ps} \\ \textcolor{red}{sp} & cp & cp \\ cp & \textcolor{green}{pp} & \textcolor{green}{pp} \\ cp & \textcolor{green}{pp} & \textcolor{green}{pp} \\ \textcolor{red}{sp} & cp & cp \\ cp & \textcolor{green}{pp} & \textcolor{green}{pp} \\ cp & \textcolor{green}{pp} & \textcolor{green}{pp} \end{bmatrix}, \quad \Rightarrow \quad \chi_{il} = \begin{bmatrix} \textcolor{yellow}{ss} & \textcolor{blue}{ps} & \textcolor{blue}{ps} & \textcolor{blue}{ps} & cs & cs \\ \textcolor{red}{sp} & \textcolor{green}{pp} & \textcolor{green}{pp} & \textcolor{green}{pp} & cp & cp \\ \textcolor{red}{sp} & \textcolor{green}{pp} & \textcolor{green}{pp} & \textcolor{green}{pp} & cp & cp \end{bmatrix}, \tag{II.7}$$

on peut associer un emplacement aux paires de polarisations. En jaune, on retrouve la contribution  $s \rightarrow s$ , en rouge  $s \rightarrow p$ , en bleu  $p \rightarrow s$  et en vert  $p \rightarrow p$ . Il y a aussi les contributions d'une polarisation circulaire vers une polarisation linéaire,  $cs$  et  $cp$ .

### Annexe III

#### Calcul du tenseur effectif de la susceptibilité du volume cristallin du Nd-LSCO

Soit l'équation (5.18) pour ( $T > T^*$ ), de laquelle on conserve seulement le terme provenant du moment quadrupolaire électrique  $\mathbf{P}_i^{vq(2\omega)}$ , contenant le tenseur de susceptibilité non linéaire du volume cristallin  $\chi_{ijkl}^q$ ,

$$\mathbf{P}_i^{vq(2\omega)}(\mathbf{r}) = \sum_{jkl} \chi_{ijkl}^q \mathbf{E}'_j(\mathbf{r}) \frac{\partial}{\partial x_k} \mathbf{E}'_l(\mathbf{r}). \quad (\text{III.1})$$

En explicitant les sommes sur les indices  $k$  et  $l$ , et en appliquant les dérivées partielles selon les équations (4.32), pour finalement développer la dernière somme sur l'indice  $j$ , on trouve avec un peu de travail,

$$\begin{aligned} \mathbf{P}_i^{vq(2\omega)}(\mathbf{r}) &= \sum_j \left[ \chi_{ijss}^q \mathbf{E}'_j(\mathbf{r}) \frac{\partial}{\partial x_s} \mathbf{E}'_s(\mathbf{r}) + \chi_{ij\kappa\kappa}^q \mathbf{E}'_j(\mathbf{r}) \frac{\partial}{\partial x_\kappa} \mathbf{E}'_\kappa(\mathbf{r}) + \chi_{ijz\kappa}^q \mathbf{E}'_j(\mathbf{r}) \frac{\partial}{\partial x_\kappa} \mathbf{E}'_z(\mathbf{r}) \right. \\ &\quad + \chi_{ij\kappa s}^q \mathbf{E}'_j(\mathbf{r}) \frac{\partial}{\partial x_\kappa} \mathbf{E}'_s(\mathbf{r}) + \chi_{ij\kappa\kappa}^q \mathbf{E}'_j(\mathbf{r}) \frac{\partial}{\partial x_\kappa} \mathbf{E}'_\kappa(\mathbf{r}) + \chi_{ij\kappa z}^q \mathbf{E}'_j(\mathbf{r}) \frac{\partial}{\partial x_\kappa} \mathbf{E}'_z(\mathbf{r}) \\ &\quad \left. + \chi_{ijzs}^q \mathbf{E}'_j(\mathbf{r}) \frac{\partial}{\partial x_z} \mathbf{E}'_s(\mathbf{r}) + \chi_{ijz\kappa}^q \mathbf{E}'_j(\mathbf{r}) \frac{\partial}{\partial x_z} \mathbf{E}'_\kappa(\mathbf{r}) + \chi_{ijzz}^q \mathbf{E}'_j(\mathbf{r}) \frac{\partial}{\partial x_z} \mathbf{E}'_z(\mathbf{r}) \right] \\ &= i \sum_j \left[ \kappa \chi_{ij\kappa s}^q \mathbf{E}'_j(\mathbf{r}) \mathbf{E}'_s(\mathbf{r}) + \kappa \chi_{ij\kappa\kappa}^q \mathbf{E}'_j(\mathbf{r}) \mathbf{E}'_\kappa(\mathbf{r}) + \kappa \chi_{ij\kappa z}^q \mathbf{E}'_j(\mathbf{r}) \mathbf{E}'_z(\mathbf{r}) \right. \\ &\quad \left. - w^s \chi_{ijzs}^q \mathbf{E}'_j(\mathbf{r}) \mathbf{E}'_s(\mathbf{r}) - w^p \chi_{ijz\kappa}^q \mathbf{E}'_j(\mathbf{r}) \mathbf{E}'_\kappa(\mathbf{r}) - w^p \chi_{ijzz}^q \mathbf{E}'_j(\mathbf{r}) \mathbf{E}'_z(\mathbf{r}) \right] \\ &= i \left[ \kappa \chi_{is\kappa s}^q \mathbf{E}'_s(\mathbf{r})^2 + \kappa \chi_{is\kappa\kappa}^q \mathbf{E}'_s(\mathbf{r}) \mathbf{E}'_\kappa(\mathbf{r}) + \kappa \chi_{is\kappa z}^q \mathbf{E}'_s(\mathbf{r}) \mathbf{E}'_z(\mathbf{r}) \right. \\ &\quad - w^s \chi_{iszs}^q \mathbf{E}'_s(\mathbf{r})^2 - w^p \chi_{isz\kappa}^q \mathbf{E}'_s(\mathbf{r}) \mathbf{E}'_\kappa(\mathbf{r}) - w^p \chi_{iszz}^q \mathbf{E}'_s(\mathbf{r}) \mathbf{E}'_z(\mathbf{r}) \\ &\quad + \kappa \chi_{i\kappa\kappa s}^q \mathbf{E}'_\kappa(\mathbf{r}) \mathbf{E}'_s(\mathbf{r}) + \kappa \chi_{i\kappa\kappa\kappa}^q \mathbf{E}'_\kappa(\mathbf{r})^2 + \kappa \chi_{i\kappa\kappa z}^q \mathbf{E}'_\kappa(\mathbf{r}) \mathbf{E}'_z(\mathbf{r}) \\ &\quad - w^s \chi_{i\kappa zs}^q \mathbf{E}'_\kappa(\mathbf{r}) \mathbf{E}'_s(\mathbf{r}) - w^p \chi_{i\kappa z\kappa}^q \mathbf{E}'_\kappa(\mathbf{r})^2 - w^p \chi_{i\kappa zz}^q \mathbf{E}'_\kappa(\mathbf{r}) \mathbf{E}'_z(\mathbf{r}) \\ &\quad + \kappa \chi_{iz\kappa s}^q \mathbf{E}'_z(\mathbf{r}) \mathbf{E}'_s(\mathbf{r}) + \kappa \chi_{iz\kappa\kappa}^q \mathbf{E}'_z(\mathbf{r}) \mathbf{E}'_\kappa(\mathbf{r}) + \kappa \chi_{iz\kappa z}^q \mathbf{E}'_z(\mathbf{r})^2 \\ &\quad \left. - w^s \chi_{izzs}^q \mathbf{E}'_z(\mathbf{r}) \mathbf{E}'_s(\mathbf{r}) - w^p \chi_{izz\kappa}^q \mathbf{E}'_z(\mathbf{r}) \mathbf{E}'_\kappa(\mathbf{r}) - w^p \chi_{izzz}^q \mathbf{E}'_z(\mathbf{r})^2 \right], \end{aligned} \quad (\text{III.2})$$

duquel on substitue l'indice  $i$  par les coordonnées  $(s, \kappa, z)$ , en omettant les éléments de  $\chi_{ijkl}^q$  nuls selon le tenseur donné à l'équation (5.45). On obtient les équations suivantes,

$$\begin{aligned} \mathbf{P}_s^{vq(2\omega)}(\mathbf{r}) = i \left[ \kappa \chi_{ss\kappa s}^q \mathbf{E}'_s(\mathbf{r})^2 + \kappa \chi_{ss\kappa\kappa}^q \mathbf{E}'_s(\mathbf{r}) \mathbf{E}'_\kappa(\mathbf{r}) - w^p \chi_{sszs}^q \mathbf{E}'_s(\mathbf{r}) \mathbf{E}'_z(\mathbf{r}) \right. \\ \left. + \kappa \chi_{s\kappa\kappa s}^q \mathbf{E}'_\kappa(\mathbf{r}) \mathbf{E}'_s(\mathbf{r}) + \kappa \chi_{s\kappa\kappa\kappa}^q \mathbf{E}'_\kappa(\mathbf{r})^2 - w^s \chi_{szzs}^q \mathbf{E}'_z(\mathbf{r}) \mathbf{E}'_s(\mathbf{r}) \right], \end{aligned} \quad (\text{III.3})$$

$$\begin{aligned} \mathbf{P}_\kappa^{vq(2\omega)}(\mathbf{r}) = i \left[ \kappa \chi_{\kappa s\kappa s}^q \mathbf{E}'_s(\mathbf{r})^2 + \kappa \chi_{\kappa s\kappa\kappa}^q \mathbf{E}'_s(\mathbf{r}) \mathbf{E}'_\kappa(\mathbf{r}) + \kappa \chi_{\kappa\kappa\kappa s}^q \mathbf{E}'_\kappa(\mathbf{r}) \mathbf{E}'_s(\mathbf{r}) \right. \\ \left. + \kappa \chi_{\kappa\kappa\kappa\kappa}^q \mathbf{E}'_\kappa(\mathbf{r})^2 - w^p \chi_{\kappa\kappa z z}^q \mathbf{E}'_\kappa(\mathbf{r}) \mathbf{E}'_z(\mathbf{r}) + \kappa \chi_{\kappa z\kappa z}^q \mathbf{E}'_z(\mathbf{r})^2 - w^p \chi_{\kappa z z\kappa}^q \mathbf{E}'_z(\mathbf{r}) \mathbf{E}'_\kappa(\mathbf{r}) \right], \end{aligned} \quad (\text{III.4})$$

$$\begin{aligned} \mathbf{P}_z^{vq(2\omega)}(\mathbf{r}) = i \left[ -w^s \chi_{zs zs}^q \mathbf{E}'_s(\mathbf{r})^2 + \kappa \chi_{z\kappa\kappa z}^q \mathbf{E}'_\kappa(\mathbf{r}) \mathbf{E}'_z(\mathbf{r}) - w^p \chi_{z\kappa z\kappa}^q \mathbf{E}'_\kappa(\mathbf{r})^2 \right. \\ \left. + \kappa \chi_{zz\kappa\kappa}^q \mathbf{E}'_z(\mathbf{r}) \mathbf{E}'_\kappa(\mathbf{r}) - w^p \chi_{zzzz}^q \mathbf{E}'_z(\mathbf{r})^2 \right], \end{aligned} \quad (\text{III.5})$$

où l'on constate que l'indice  $k$  des éléments du tenseur de susceptibilité  $\chi_{ijkl}^q$  n'est plus nécessaire étant donné que les dérivées partielles ont été explicitement effectuées. On peut donc réécrire le vecteur de polarisation de la GSH selon un tenseur effectif  $\Lambda_{ijl}^q$ ,

$$\mathbf{P}_i^{vq(2\omega)}(\mathbf{r}) = i \sum_{jl} \Lambda_{ijl}^q \mathbf{E}'_j(\mathbf{r}) \mathbf{E}'_l(\mathbf{r}), \quad (\text{III.6})$$

$$\Lambda_{ijl}^q(s, \kappa, z) = \begin{bmatrix} \kappa \chi_{ss\kappa s}^q & \kappa \chi_{ss\kappa\kappa}^q & -w^p \chi_{sszs}^q \\ \kappa \chi_{s\kappa\kappa s}^q & \kappa \chi_{s\kappa\kappa\kappa}^q & 0 \\ -w^s \chi_{szzs}^q & 0 & 0 \\ \kappa \chi_{\kappa s\kappa s}^q & \kappa \chi_{\kappa s\kappa\kappa}^q & 0 \\ \kappa \chi_{\kappa\kappa\kappa s}^q & \kappa \chi_{\kappa\kappa\kappa\kappa}^q & -w^p \chi_{\kappa\kappa z z}^q \\ 0 & -w^p \chi_{\kappa z z\kappa}^q & \kappa \chi_{\kappa z\kappa z}^q \\ -w^s \chi_{zs zs}^q & 0 & 0 \\ 0 & -w^p \chi_{z\kappa z\kappa}^q & \kappa \chi_{z\kappa\kappa z}^q \\ 0 & \kappa \chi_{zz\kappa\kappa}^q & -w^p \chi_{zzzz}^q \end{bmatrix}. \quad (\text{III.7})$$